This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

ALFRED DITTE

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE D'ANALYSE QUALITATIVE

PARIS
Vve CH. DUNOD ÉDITEUR

Chem
668
93

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

E. Barbou

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

D'ANALYSE QUALITATIVE

DES MATIÈRES MINÉRALES

13963. — Imprimeries réunies, rue Mignon, 2, Paris. — MAY et MOTTEROZ, directeurs.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

D'ANALYSE QUALITATIVE

DES

MATIÈRES MINÉRALES

PAR

ALFRED DITTE

Professeur à la Faculté des sciences de Paris

DEUXIÈME ÉDITION

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES

Quai des Augustins, 49

1893

Droits de reproduction et de traduction réservés

Chem. 668.93

HARVARD COLLEGE
FEB 7 1921
LIBRARY

Degrand fund

AVANT-PROPOS

Le lecteur retrouvera dans cette seconde édition du *Traité élémentaire d'analyse qualitative des matières minérales* le plan primitif de l'ouvrage, qui, par sa nature même, se prête peu à des transformations importantes; cependant un certain nombre de modifications ont été apportées, en divers points, au texte de la première édition. Les principales d'entre elles portent sur le chapitre consacré à l'analyse spectrale, dont la rédaction est presque entièrement nouvelle; les planches en couleurs qui s'y rapportent, et qui représentent les spectres des métaux, ont été placées à la fin du volume, cette disposition ayant paru préférable à leur réunion en un atlas séparé.

Il a été ajouté un chapitre nouveau dans lequel sont exposés, en quelques pages, les principes de l'analyse microchimique avec laquelle il est bon de se familiariser; cette méthode d'investigation s'est notablement développée depuis quelques années; elle rend de réels services à ceux qui se sont habitués à l'examen des substances cristallisées placées dans le champ du microscope.

Enfin, pour l'écriture des formules, la notation en atomes a été substituée à celle en équivalents.

Ce traité reste ce qu'il était, un livre élémentaire, ne prétendant pas à l'érudition, et destiné aux jeunes gens qui commencent à expérimenter les divers procédés d'analyse qualitative. Aujourd'hui, comme en 1878, il atteindra le but que je me suis proposé, s'il contribue à leur faciliter le travail et à les aider dans leur étude de la chimie.

20 octobre 1893.

PRÉFACE

DE LA

PREMIÈRE ÉDITION

Les recherches même les plus simples d'analyse chimique sont délicates, et la première condition qu'il importe de remplir, pour se mettre à l'abri de l'erreur, est d'effectuer les diverses opérations successives dans un ordre rigoureux, en suivant une marche bien déterminée. Or les commençants, mis en présence des traités généraux et détaillés d'analyse qualitative, se trouvent souvent embarrassés par cette généralité même; et j'en ai entendu plusieurs exprimer le désir d'avoir à consulter comme premier guide, dans les recherches de cette sorte, un livre élémentaire exposant seulement les méthodes essentielles et la solution des problèmes d'analyse qualitative les plus ordinaires. Un tel ouvrage ne peut avoir d'autre prétention que de mettre les jeunes gens plus vite à même de se livrer avec fruit à l'étude des traités complets d'analyse : tel est le but modeste que je voudrais essayer d'atteindre.

Je me suis efforcé de mettre à profit l'expérience et les observations de dix années de recherches, en n'indiquant que des méthodes nettes, d'application relativement facile, et que j'ai eu l'occasion de mettre moi-même en pratique ou

de faire appliquer sous mes yeux. J'ai fait en sorte d'exposer surtout des procédés généraux, convenant à des analyses très simples comme à des cas plus complexes. Enfin, l'analyse qualitative n'étant que le prélude, pour ainsi dire, d'une analyse complète, je me suis attaché à décrire des procédés qui, une fois connus, pourront s'appliquer encore, avec quelques modifications de détails, lorsque, après s'être éclairé sur la nature des substances que l'on examine, on voudra séparer et doser les éléments dont on aura reconnu la présence.

Je me suis laissé guider souvent par des notes recueillies en 1864, aux leçons que M. Balard professait alors au Collège de France; j'ai fait de fréquents emprunts aux traités de H. Rose, de Berzélius, de MM. Wöhler, Grandeau, Plattner; enfin les conseils et les exemples que j'ai trouvés auprès de M. Henri Sainte-Claire Deville, pendant les heureuses années que j'ai passées près de lui, m'ont été d'un puissant secours. Mon très cher et illustre maître a bien voulu m'autoriser, en outre, à extraire de ses conférences de chimie analytique à l'École normale supérieure quelques-unes de ses méthodes, précises autant qu'élégantes; aussi c'est bien certainement à lui, je suis heureux de le reconnaître, que mon travail a emprunté ce qu'il peut offrir de meilleur.

Quant à l'exécution de l'ouvrage, M. Dunod n'a rien négligé pour la rendre à tous les points de vue satisfaisante; je désire lui en offrir ici l'expression de mes remerciements.

En publiant ce volume, je m'adresse surtout aux candidats

à la licence ès sciences physiques ou à l'agrégation, et aux jeunes gens qui voudront se livrer plus tard à une étude approfondie de la chimie. Mon désir est de faciliter leurs premiers pas dans la voie analytique, en les rendant convaincus qu'avec de l'ordre et de la méthode, et aussi avec de la persévérance et des soins, on arrive à la solution des questions même les plus difficiles; je voudrais contribuer à leur éviter les pertes de temps que les tâtonnements entraînent, et les mettre en garde contre le découragement qui suit quelquefois une analyse mal conduite et demeurée sans résultats. Je m'estimerai satisfait, si à l'un de ces points de vue mon livre peut leur être utile, et s'il contribue, pour si peu que ce soit, à les aider dans leur travail.

28 décembre 1878.

INDEX

Pages.
AVANT-PROPOS V
PRÉFACE DE LA PREMIÈRE ÉDITION. VII
INDEX. XI
INTRODUCTION 1

LIVRE PREMIER

ANALYSE PAR VOIE HUMIDE

PREMIÈRE SECTION

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER. — INDICATION SOMMAIRE DU MATÉRIEL INDISPENSABLE. 6

CHAPITRE II. — PRÉPARATION ET PURIFICATION DES RÉACTIFS 8

De la pureté des réactifs 8
Eau distillée. 9
Acide sulfurique 10
Acide sulfureux. 11
Acide sulfhydrique 11
Appareil de H. Rose pour la production continue de ce gaz. 12
Acide chlorhydrique 13
Acide azotique 14
Eau régale. 15
Acide fluorhydrique. 15
Acide oxalique 15
Acide hypochloreux. 16
Acide acétique 17
Hydrate de potasse. 17
Procédé de M. Wöhler 18
Hydrate de soude 18
Ammoniaque 18
Chaux. 19
Carbonate de potasse 19
Carbonate de soude. 20
Carbonate d'ammoniaque 20
Carbonate de chaux. 20
Sulfhydrate d'ammoniaque. 20
Azotate d'ammoniaque 21
Chlorhydrate d'ammoniaque. 21

Pages.
Sulfures alcalins 21
Ferrocyanure de potassium 21
Antimoniate de potasse 21
Hyperiodate de potasse 22
Liqueur ammoniaco-magnésienne 22
Réactifs spéciaux 22
Papiers réactifs; — Tournesol 23
Curcuma; — Fernambouc, etc. 23

CHAPITRE III. — MARCHE GÉNÉRALE A SUIVRE DANS UNE ANALYSE PAR VOIE HUMIDE 24

I. — *Quantité de substance à employer* 24
II. — *Recherche des matières organiques* 24
Matières organiques en petite quantité 25
Matières organiques en grande quantité 25
III. — *Destruction des matières organiques* 26
Importance de cette destruction 26
Matières facilement fusibles 27
Matières facilement réductibles 27
IV. — *Recherche de l'eau et des matières volatiles* 27
Eau 27
Sels ammoniacaux 28
Autres matières volatiles 28
Essai de la matière à analyser, par l'eau 29

DEUXIÈME SECTION

MÉTHODES GÉNÉRALES POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES SALINES

CHAPITRE IV. — RECHERCHE DES BASES DANS LES SELS SOLUBLES DANS L'EAU. 30

I. — *Détermination de la nature de la base d'un sel minéral soluble dans l'eau* 30
Métaux précipitables par l'acide chlorhydrique 30
Métaux précipitables par l'acide sulfhydrique 31
Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur les divers sulfures 31
Métaux dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins . . 33
Métaux dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins . 33
Métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque 34
Oxydes précipitables par l'ammoniaque 35
Oxydes non précipitables par l'ammoniaque 36
Métaux précipitables par le carbonate de potasse 37
Métaux non précipitables par le carbonate de potasse 37
Tableau synoptique résumant la marche à suivre pour la recherche d'une base 38
II. — *Détermination de la nature des bases contenues dans un mélange d'un nombre quelconque de sels minéraux solubles dans l'eau* 41
Précipitation par voie d'entraînement 41

Pages.

Traitement par l'acide chlorhydrique. — Examen du mélange de chlorures 42
Traitement par l'acide sulfhydrique 43
Traitement des sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque. 44
Sulfures solubles dans les sulfures alcalins et l'acide chlorhydrique. 44
Séparation de l'étain et de l'antimoine 45
Sulfures solubles dans les sulfures alcalins, insolubles dans l'acide chlorhydrique 45
Sulfures insolubles dans les sulfures alcalins, solubles dans l'acide chlorhydrique 46
Sulfures insolubles dans les sulfures alcalins, insolubles dans l'acide chlorhydrique 47
Métaux dont les sulfures, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans les acides étendus 47
Oxydes précipitables par l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux, et solubles dans la potasse 48
Précautions à prendre avec le chrome 48
Recherche du chrome entraîné par le sesquioxyde de fer. . . . 48
Oxydes précipitables par l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux, mais insolubles dans la potasse 49
Métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque. 50
Séparation du nickel d'avec le cobalt. 51
Métaux dont les sulfures sont solubles dans l'eau et dans les acides étendus 52
Métaux précipitables par les carbonates alcalins. 52
Séparation de la chaux, de la baryte et de la strontiane 53
Métaux dont les carbonates neutres sont solubles dans l'eau 54
Recherche directe de l'ammoniaque et des ammoniaques composées. 55
Recherche directe de la soude. 55
Tableaux synoptiques résumant la marche à suivre pour la recherche des bases contenues dans un mélange de sels solubles dans l'eau. . 57

CHAPITRE V. — RECHERCHE DES ACIDES DANS LES SELS SOLUBLES DANS L'EAU. 65

I. — *Détermination de la nature de l'acide d'un sel métallique dissous dans l'eau* 65
Transformation du sel en un sel alcalin 65
Acides précipitables par l'hydrogène sulfuré. 66
Précipité de sulfures 67
Précipité de soufre 67
Précipité d'iode 67
Acide donnant avec l'azotate de baryte un précipité insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique 68
Acide donnant avec l'azotate de baryte un précipité insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique 68
Acides donnant avec le nitrate d'argent un précipité insoluble dans l'eau 70
Précipité noir 70
Précipité blanc ou coloré 71
Acides ne précipitant ni par l'acide sulfhydrique, ni par les nitrates de baryte ou d'argent. 72

Pages.
Recherche de l'acide carbonique. 72
Tableaux synoptiques résumant la marche suivie pour rechercher l'acide d'un sel métallique en dissolution. 74

II. — *Détermination de la nature des acides contenus dans un mélange d'un nombre quelconque de sels métalliques solubles dans l'eau*. . . 79

Transformation des sels en sels alcalins. 79
Acides qui précipitent par l'hydrogène sulfuré. 79
Acides qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque 80
Acides donnant avec le nitrate de baryte un précipité. 81
Soluble dans le nitrate d'ammoniaque 81
Insoluble dans le nitrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique. 82
Insoluble dans le nitrate d'ammoniaque, mais soluble dans l'acide chlorhydrique 82
Acides donnant avec le nitrate d'argent un précipité. 83
Acides ne donnant pas de précipité avec le nitrate d'argent 85
Recherche directe de l'acide carbonique. 86
Recherche directe de l'acide azotique 86
Tableaux synoptiques résumant la méthode suivie dans la détermination des acides d'un mélange de sels métalliques solubles dans l'eau 88

CHAPITRE VI. — RECHERCHE DE LA NATURE D'UNE SUBSTANCE OU D'UN MÉLANGE DE SUBSTANCES MINÉRALES INSOLUBLES DANS L'EAU. 94

Traitement de la matière insoluble par les dissolvants 94
Eau. 94
Acide chlorhydrique 95
Acide azotique. 95
Eau régale. 95
Inconvénients du traitement par les acides 95
Traitement par le carbonate de soude 96
Traitement par le mélange d'un carbonate et d'un azotate alcalins. . . . 98
Traitement par le bisulfate de potasse 98
Examen d'une matière partiellement soluble dans l'eau 99

CHAPITRE VII. — CARACTÈRES DISTINCTIFS DES DIFFÉRENTS CORPS 99

I. — *Réactions principales des différentes espèces de sels*. 99

Sels de Potassium 99
Sels de Sodium 100
Sels de Rubidium et de Césium. 101
Sels de Lithium 101
Sels d'Ammonium 101
Sels de Thallium. 102
Sels de Baryum 102
Sels de Strontium 103
Sels de Calcium 103
Sels de Magnésium. 104
Sels de Manganèse. 105
Sels de protoxyde. 105

Pages.
Sels de sesquioxyde 105
Sels d'Uranium. 106
Sels de protoxyde 106
Sels de sesquioxyde 106
Sels de Fer 107
Sels de protoxyde 107
Sels de sesquioxyde 107
Sels de Nickel 108
Sels de Cobalt 108
Sels de Zinc 109
Sels d'Indium 110
Sels d'Aluminium. 110
Sels de Glucinium 111
Sels de Zirconium 111
Sels de Cérium, Lanthane et Didyme. 112
Sels de Thorium 112
Sels d'Yttrium et des métaux congénères 112
Sels de Chrome 112
Sels de protoxyde. 112
Sels de sesquioxyde. 113
Sels de Plomb 113
Sels de Bismuth 114
Sels de Mercure 115
Sels mercureux 115
Sels mercuriques 115
Sels d'Argent 116
Sels de Cuivre (cuivriques) 117
Sels de Cadmium 118
Sels de Platine (bioxyde) 118
Sels de Palladium (protoxyde) 118
Sels d'Iridium (bioxyde). 119
Sels de Rhodium (sesquioxyde) 119
Sels de Ruthénium (sesquioxyde) 120
Sels d'Or. 120
Sels d'Étain 121
Sels de protoxyde. 121
Sels de bioxyde 121
Sels d'Antimoine 122
Sels donnés par l'acide antimonique. 122

II. — *Réactions principales des différents genres de sels* 123

Arsénites 123
Arséniates. 123
Chromates 124
Manganates 124
Permanganates. 124
Iodates. 125
Tungstates. 125
Molybdates. 125
Sulfates. 126
Séléniates 126

Pages.
Hyposulfites 126
Silicates. 127
Carbonates. 127
Sulfites 128
Fluorures 128
Borates 128
Phosphates. 129
Métaphosphates. 129
Pyrophosphates. 129
Phosphates ordinaires. 129
Oxalates. 130
Hypophosphites. 130
Sulfures. 130
Préparation des nitro-prussiates alcalins. 131
Séléniures 131
Chlorures 131
Bromures 132
Iodures 132
Cyanures. 133
Sulfocyanures 134
Bromates. 134
Chlorates. 135
Perchlorates 135
Azotates 135
Hyposulfates 136

TROISIÈME SECTION

ANALYSE QUALITATIVE D'UN CERTAIN NOMBRE DE SUBSTANCES POUR LESQUELLES IL PEUT ÊTRE AVANTAGEUX DE SUIVRE UNE MARCHE PARTICULIÈRE.

CHAPITRE VIII. — ALLIAGES 137
Recherche des métaux volatils 137
Dissolution de l'alliage 138
I. — *Fontes, aciers, fers* 139
Méthode d'analyse de M. Schlœsing. — Description de l'appareil. — Manière d'opérer 139
Recherche du soufre 142
Recherche du silicium 143
Recherche du phosphore et de l'arsenic 143
Recherche du manganèse 143
Procédé de Hoppe-Seyler 143
Recherche du charbon 143
Recherche du chrome. 144
Recherche du tungstène, du titane et de l'aluminium. 144
Recherche de l'azote dans les fontes et dans les aciers. 145
Attaque de la fonte par l'iode ou chlorure de cuivre 145
Recherche du charbon et du silicium 146

Pages.
Attaque de la fonte par le brome 146
Préparation du chlore pur et en courant continu 147
II. — *Fers météoriques* 147
Recherche du nickel et du cobalt. 148
Recherche du phosphore 148
Recherche du chrome et du silicium. 149
Recherche de la magnésie. 149
Recherche du graphite. 149
III. — *Bronzes et laitons* 149
Recherche de l'étain et du silicium 150
Recherche du plomb. 150
Recherche du cuivre, du fer et du zinc 150
IV. — *Maillechort*. 151
Recherche de l'étain, du silicium et du plomb 151
Recherche du fer, du zinc et du nickel 151
V. — *Métaux du commerce*. 151
Nickel. 151
Recherche de l'arsenic 152
Recherche du cuivre, du fer et du cobalt 152
Zinc. 153
Recherche de l'arsenic, du plomb, du fer et du silicium. 153
Cuivre 154
Recherche du plomb et du fer 154
Etain. 154
Recherche du plomb et de l'arsenic. 154
Recherche de l'antimoine. 154
Caractères d'imprimerie, plombs de chasse, soudure, etc. 155
Aluminium 155
Recherche du silicium et du fer. 155
Métaux alcalins. 155
Potassium et sodium 155
Magnésium. 155
VI. — *Alliages d'or, d'argent et de cuivre*. 155
Alliage contenant plus de 75 centièmes d'or 155
Alliage contenant moins de 20 centièmes d'or 156
Alliage contenant entre 20 et 75 centièmes d'or 156
CHAPITRE IX. — MATIÈRES CALCAIRES. 156
Calcaires de toute nature; pierres à chaux, marbres, etc. 156
Recherche des matières bitumineuses et de l'eau 157
Recherche des alcalis. 157
Recherche de la pyrite 158
Recherche de la magnésie, du fer et du manganèse 159
Recherche des silicates. 159
Recherche de la chaux libre dans les ciments 160

VOIR AU VERSO LA LISTE DES AUTRES CONFÉRENCES

Pages.
Chaux hydrauliques 160
Procédé pratique pour reconnaître le degré d'hydraulicité d'une chaux. . 161
Essai des matériaux hydrauliques dans l'eau de mer 161
Pierres gélives. 161
Essai d'une pierre tendant à reconnaître si elle est gélive ou non 162
Essai des briques, poteries, mortiers, etc., à ce point de vue 163

CHAPITRE X. — ANALYSE DES MATIÈRES SILICATÉES 163

Transformation de la matière en un verre attaquable par les acides. . 163
Attaque du verre par l'acide azotique 164
Recherche du fer, du manganèse et de la silice 165
Recherche des terres et des alcalis 165
Recherche de l'eau. 165
Recherche du fluor. 165
Recherche du bore. 166
Lampe-forge de M. H. Sainte-Claire Deville 166
Four Leclercq et Forquignon 168

CHAPITRE XI. — ARGILES ET KAOLINS. — PHOSPHATES 169

Argiles. 169
Recherche de l'eau. 170
Recherche des carbonates de chaux et de magnésie 170
Recherche du phosphate de chaux. 170
Attaque de l'argile par l'acide sulfurique. 171
Recherche de la pyrite. 171
Recherche du vanadium 172
Extraction du vanadium 172
Calcaire argileux. — Marnes 173
Phosphates de chaux naturels, coprolithes, os calcinés, cendres de noir animal. 173
Recherche des carbonates. 173
Recherche du phosphate de chaux. 173
Recherche des phosphates de fer et d'alumine. 174
Recherche de la pyrite et de la silice 175

CHAPITRE XII. — TERRE ARABLE. 175

Formation d'un échantillon du sol ou du sous-sol. 175
Recherche des alcalis. 175
Analyse de la partie soluble dans les acides 176
Analyse de la portion insoluble dans les acides. 176
Recherche de l'ammoniaque. 176
Recherche de l'acide azotique. 177
Recherche de l'arsenic 177
Matières nuisibles à la fertilité des sols.. 178

CHAPITRE XIII. — CENDRES DES VÉGÉTAUX. 178

Incinération des graines, herbes, bois, etc. 178
Éléments contenus dans les cendres. 179
Analyse de la partie soluble dans les acides 180
Analyse de la partie insoluble dans les acides 180

Pages.
CHAPITRE XIV. — ANALYSE DE QUELQUES MINERAIS. 180
Minéraux sulfurés. — Pyrites, blendes, galènes, etc 180
Traitement par l'acide hypochloreux. 181
Minéraux sulfo-arséniés, mispickel, argent rouge, etc. 181
Minerais de platine. 182
Recherche de l'or. 182
Recherche du palladium (bioxyde), du platine et de l'iridium 182
Recherche du rhodium 183
Recherche du fer, du cuivre et du palladium (protoxyde) 183
Pulvérisation de l'osmiure d'iridium, attaque de ce minerai 183
Recherche du ruthénium et de l'osmium 184
Recherche du sable quartzeux dans le minerai. 184
Minerais de soufre; soufres natifs. 184
Recherche du carbonate de chaux. 185
Recherche des sulfates de chaux et de strontiane. 185
Recherche du sélénium. 186
Bioxyde de manganèse naturel 186
Recherche des matières solubles dans l'eau. 186
Recherche des substances solubles dans les acides étendus. 187
Recherche du fluor et de l'argile 187
Recherche du sulfate de baryte et du quartz 188
CHAPITRE XV. — ANALYSE DE QUELQUES SUBSTANCES SALINES. 188
Azotate de soude naturel 188
Recherche du chlore et de l'iode 188
Recherche des sulfates et des nitrates de potasse et de magnésie . . . 189
Azotate de potasse 189
Recherche des sels étrangers 189
Sel marin brut 190
Recherche des sulfates et de la chaux 190
Recherche des bromures et des iodures 190
Recherche de la potasse et du rubidium 191
Matières insolubles dans l'eau. 191
Sulfate de chaux, gypse, plâtres 191
Recherche du sable. 191
Recherche du fer, de l'alumine et de la magnésie. 192
Recherche des alcalis. 192
Essai des qualités plastiques des plâtres. 193
Carbonates alcalins. 193
Examen de la partie insoluble dans l'eau. 193
Acide borique. 194
Recherche des matières insolubles dans l'eau. 194
Recherche des matières organiques. 194
Borax. 194

Pages.
Acide arsénieux 195
Céruse 195
Recherche des sulfates de baryte, de chaux, de plomb. 195
Recherche du carbonate de chaux 195
Minium 196
Chromate de plomb. 196
Recherche des sulfates de baryte, de plomb, de chaux. 196
Recherche du carbonate de chaux; de la terre de pipe 197
Sous-nitrate de bismuth 197
Recherche du plomb. 197
Oxyde de zinc. 198
Cinabre; vermillon 198
Recherche du plomb, du fer et de l'arsenic. 198
Recherche du kaolin et de la brique. 198

CHAPITRE XVI. — ANALYSE DES EAUX. — EAUX COMMUNES, FLUVIALES, MINÉRALES, EAUX DE MER. 199

Matières communes. 199
Évaporation de l'eau; séparation des matières qui se déposent. 199
Examen du premier dépôt 199
Examen du second dépôt. 200
Examen du troisième dépôt. 200
Matières rares. 201
Acide nitrique et nitrates. 201
Azotites. 201
Préparation du réactif de Trommsdorff. 201
Acide phosphorique 202
Acide borique et borates. 202
Fluor. 202
Rubidium, césium, lithium, strontium 203
Arsenic 203
Iode et brome. 203
Recherche de l'iode dans les eaux pluviales. (Procédé de M. Chatin). . 203
Ammoniaque. 204
Matières gazeuses. 204
Essais propres à reconnaître si une eau est potable ou non. 205
Caractères d'une eau potable. — Manière d'opérer 205
Recherche des chlorures 206
Recherche du sulfate de chaux 206
Recherche du carbonate de chaux 206
Recherche de la chaux totale 207
Recherche des matières organiques. 207
Recherche des matières gazeuses dissoutes. 208

QUATRIÈME SECTION

RECHERCHE QUALITATIVE DE QUELQUES SUBSTANCES QUI PEUVENT SE RENCONTRER LE PLUS FRÉQUEMMENT DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

Pages.

CHAPITRE XVII. — POISONS DÉRIVÉS DES MÉTAUX 209

Mercure 209

Destruction des matières organiques 209
Recherche du mercure par l'hydrogène sulfuré 210
Recherche du mercure à l'aide de la pile de Smée 210
Recherche du mercure à l'aide de la pile de Smithson 211

Plomb 212

Destruction des matières organiques 212

Cuivre 213

Séparation du cuivre à l'état métallique 213

Recherche des poisons métalliques en général 213

Destruction des matières organiques 214
Séparation du métal à l'état de sulfure 214

CHAPITRE XVIII. — POISONS DÉRIVÉS DES MÉTALLOÏDES 215

Phosphore 215

Essai préalable 216
Méthode de Mitscherlich. — Appareil employé 217
Manière d'opérer. — Précautions à prendre 217
Recherche du phosphore avec le soufre 218
Recherche du phosphore avec la flamme de l'hydrogène 218

Arsenic 219

Recherche de l'acide arsénieux en fragments ou en poudre 219
Caractères de cet acide arsénieux 219
Recherche de l'arsenic intimement mélangé à des substances organiques . 221
Destruction des matières organiques 221
Méthode de Frésénius et Babo 221
Méthode de Flandin et Danger 222
Méthode de Schneider et Fyfe 222
Méthode de Wöhler 223
Traitement de la liqueur arsenicale par l'hydrogène sulfuré 223
Traitement du sulfure d'arsenic 224
Appareil de Marsh. — Description 224
Manière d'opérer. — Essai des réactifs 225
Formation de l'anneau et des taches 226
Taches et anneau d'antimoine 227
Caractères distinctifs de l'antimoine et de l'arsenic 228
Recherche de l'arsenic longtemps après la mort 231
Destruction des matières organiques 231
Examen de la terre qui avoisine le cadavre 232

Pages.
Taches de zinc. 233
Taches charbonneuses. 233
Acide cyanhydrique et cyanures alcalins. 233
Distillation des matières empoisonnées. 233
Caractères de l'acide cyanhydrique. 234

CINQUIÈME SECTION

ANALYSE QUALITATIVE DES GAZ ET DES MÉLANGES GAZEUX

CHAPITRE XIX. — MANIÈRE D'OPÉRER SUR LES GAZ. 236
Réactifs. — Tubes d'essai. 236
Manière d'employer successivement des réactifs divers. 237
Pipette de Ettling. 237
Pipette de Doyère 238

CHAPITRE XX. — RECHERCHE DE LA NATURE D'UN GAZ UNIQUE. 239
Le gaz est complètement absorbé par la potasse et inflammab'e. 240
Le gaz est complètement absorbé par la potasse et non combustible. . . 240
Le gaz est inflammable et non absorbé par la potasse. 241
Le gaz est incombustible et n'est pas absorbable par la potasse. 242
Tableau résumant la recherche de la nature d'un gaz 244

CHAPITRE XXI. — RECHERCHE DE LA NATURE DES GAZ CONTENUS DANS UN MÉLANGE. 246
Gaz non absorbables par la potasse. 246
Gaz absorbables par la potasse. 248
Tableau résumant la recherche de la nature d'un mélange de gaz. . . . 249

CHAPITRE XXII. — ANALYSE DE QUELQUES MÉLANGES GAZEUX. 250
Air atmosphérique. 250
Recherche de l'acide carbonique. 250
— de l'ammoniaque. 250
— des carbures d'hydrogène. 250
— de l'ozone. 251
— de la vapeur d'eau. 251
— des matières organiques volatiles. 251
— de l'azotate d'ammoniaque. 252
— des matières solides en suspension. 252
Méthode de M. Pasteur. 252
Substances salines 253
Substances minérales. 253
Matières végétales 254
Matières animales 254

Pages.
Fumerolles et émanations volcaniques 254
Gaz solubles dans l'eau 255
Gaz insolubles dans l'eau 255
Gaz d'éclairage 256
Gaz absorbables par la potasse 256
Gaz absorbables par le chlorure de cuivre ammoniacal 256
Résidu non absorbé par les réactifs 256
Produits de la combustion dans les foyers 257
Manière de recueillir ces produits gazeux 258
Gaz intestinaux 259
Gaz qui se dégage de la vase des étangs 260
Gaz des poumons, du sang, etc. 260
Recherche du grisou 260
Lampe de sûreté 261
Procédé de MM. Mallard et Le Chatelier 261
Appareils grisoumètres 261

CHAPITRE XXIII. — CARACTÈRES PRINCIPAUX DES DIFFÉRENTS GAZ 262

Acide sulfhydrique 262
Acide sélénhydrique 263
Acide tellurhydrique 263
Cyanogène 263
Anhydride carbonique 263
Chlore 263
Anhydride sulfureux 264
Ammoniac 264
Acide chlorhydrique 264
Acide bromhydrique 265
Acide iodhydrique 265
Fluorure de silicium 265
Fluorure de bore 265
Hydrogène phosphoré 266
Hydrogène arsénié 266
Hydrogène 266
Bicarbure d'hydrogène 266
Protocarbure d'hydrogène 267
Acétylène 267
Oxyde de carbone 267
Azote 268
Protoxyde d'azote 268
Bioxyde d'azote 268
Oxygène 268
Ozone 269
Papiers ozonoscopiques 269

LIVRE DEUXIÈME

ANALYSE PAR VOIE SÈCHE

Pages.

CHAPITRE PREMIER. — GÉNÉRALITÉS 271

Emploi de la voie sèche. 271

De la flamme. 272

Nature d'une flamme 272
Flamme hétérogène. 272
Flamme homogène 272
Constitution d'une flamme hétérogène. — Section horizontale. 273
Section verticale 273
Forme générale de la flamme 274
Longueur de la flamme 275
Température et éclat des diverses parties de la flamme 276

Du chalumeau 277

Chalumeau complet 277
Chalumeau simple 277
Constitution du dard de la flamme. — Feu oxydant. — Feu réducteur. . . 278

Des supports. 280

Charbon 280
Coupelles 280
Tubes fermés. 281
Tubes ouverts 281
Ustensiles de platine 281

Sources de chaleur 282

Lampe de Plattner 282

CHAPITRE II. — RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LA VOIE SÈCHE 283

Carbonate de soude. 283
Cyanure de potassium. 283
Phosphate de soude et d'ammoniaque. 283
Borax 284
Bisulfate de potasse. 284
Nitrate de potasse. 284
Nitrate de cobalt. 284
Silice 285
Spathfluor 285
Oxyde de cuivre. 285

CHAPITRE III. — MARCHE GÉNÉRALE A SUIVRE DANS UNE ANALYSE AU CHALUMEAU. 285

Essai au tube fermé 285

Changements d'état. 286
Changements de couleur. 286
Dégagement d'eau 286
Dégagement de matières gazeuses 286

Pages.
Dégagement de produits volatils 287
Calcination avec du bisulfate de potasse 287
Grillage dans le tube ouvert 287
Dégagement de matières gazeuses 288
Dégagement de produits volatils 288
Action d'une température élevée 288
Fusibilité de la matière 289
Dégagement de lumière 289
Changements de couleur 290
Coloration de la flamme 290
Modifications chimiques que subissent certaines substances dans la flamme 291
Oxydations. — Enduits, auréoles 291
Réductions 291
Essai au carbonate de soude 292
Oxydations 293
Réductions 293
Le réactif n'exerce aucune action 293
Essai au sel de phosphore 293
Formation de perles transparentes ou opaques 294
Perles au feu oxydant 294
Perles au feu réducteur 295
Essai au borax 295
Formation de perles, incolores ou colorées 295
Essais à l'aide de quelques réactifs spéciaux 296
Azotate de cobalt 296
Spath fluor 296
Essai au barreau aimanté 296
CHAPITRE IV. — DÉTERMINATION DE LA NATURE DE LA BASE D'UN SEL 297
Traitement avec le carbonate de soude et le cyanure de potassium 297
Formation de globules métalliques 297
Métal inoxydable 297
Métal oxydable 298
Absence de globules métalliques 298
Formation d'une auréole 298
Absence d'auréole 299
Traitement avec le borax ou le sel de phosphore 299
Production de perles colorées 299
Production de perles incolores 300
Examen de la couleur de la flamme 300
Tableau résumant la méthode de détermination de la base d'un sel . . . 301
CHAPITRE V. — DÉTERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL 303
Traitement au carbonate de soude 303

Pages.
Dégagement de vapeurs arsenicales. 303
Dégagement de vapeurs sulfureuses 303
Traitement avec le charbon incandescent et les fondants vitreux. . . . 304
Déflagration sur le charbon rouge 304
Absence de déflagration 305
Essai avec le sel de phosphore et l'oxyde de cuivre 305
Recherche des acides borique et phosphorique. 306
Tableau résumant la méthode de détermination de l'acide d'un sel. . . 307

CHAPITRE VI. — RÉACTIONS PRINCIPALES QUE PRÉSENTENT LES DIFFÉRENTS CORPS A LA VOIE SÈCHE. 308

Caractères principaux des métaux et des bases 308

Or 308
Argent 308
Cuivre 308
Étain. 308
Antimoine. 309
Bismuth. 309
Plomb 310
Tellure 310
Zinc 310
Cadmium 311
Platine 311
Fer. 311
Nickel 311
Cobalt 312
Tungstène. 312
Molybdène 312
Titane. 313
Mercure. 313
Uranium 313
Cérium 313
Chrome. 314
Vanadium. 314
Manganèse 314
Aluminium 314
Magnésium 315
Glucinium 315
Baryum. 315
Strontium. 315
Calcium. 316
Métaux alcalins 316
Ammonium 316

Caractères principaux des métalloïdes et des acides. 316

Soufre 316
Sélénium 317
Azote. 317
Phosphore 317
Arsenic. 317

Pages.
Chlore 318
Brome 318
Iode 318
Fluor 318
Bore 319
Silicium 319

CHAPITRE VII. — ANALYSE D'UNE MATIÈRE COMPLEXE. 320
Mélanges d'oxydes de nickel et de cobalt 320

LIVRE TROISIÈME

ANALYSE SPECTRALE

CHAPITRE PREMIER. — GÉNÉRALITÉS. 323

De la coloration des flammes. 323
Séparation des diverses couleurs à l'aide du prisme. 324
Études des spectres antérieures aux expériences de Kirchhoff et Bunsen. . . 324
Expériences de Herschell, Brewster, Talbot 324
Expériences de Foucault, Masson, Swan. 325
Expériences de Kirchhoff et Bunsen. 326
Raies du spectre solaire. 326
Raies de Fraunhofer 327

CHAPITRE II. — SPECTROSCOPES ET MANIÈRE D'OPÉRER 328

Spectroscope ordinaire. — Pièces qui le constituent. 328
Disposition de la fente. 329
Réglage du micromètre 329
Manière d'opérer. 329
Réglage du spectroscope 330
Comparaison des observations faites avec des spectroscopes différents. 331
Détermination de la largeur de la fente 332
Éclairage du micromètre 333
Introduction de la substance à étudier. 333
Sources de lumière. 333
Brûleur de Bunsen. 333
Brûleur de Debray 334
Appareil de Mitscherlich 335
Appareil de M. Salet. 335
Superposition des spectres à l'aide du prisme à réflexion totale. 336
Disposition du prisme devant la fente du collimateur. 336
Appareil de MM. Delachanal et Mermet. 337

CHAPITRE III. — PROPRIÉTÉS DES SPECTRES. 338

Spectres des composés. — Influence des métalloïdes 338
Expériences de M. A. Mitscherlich. 338
Expériences de Diacon 339
Expériences de Kirchhoff. 340
Spectres métalliques 340

Pages.
Influence de la température sur l'aspect des spectres métalliques . . . 341
Variation du nombre et de l'intensité des raies. 341
Spectres des métalloïdes 342
Spectres primaires ou de premier ordre 342
Spectres secondaires ou de second ordre. 343
Variabilité des spectres avec la pression 343
Des spectres d'absorption 344
Manière de les observer. 344
Renversement des raies des spectres 345
Expériences de Foucault 345
Expériences de Kirchhoff et Bunsen 345
Explication des spectres renversés. 346
Comparaison du spectre solaire aux spectres des corps simples 348
Conséquences relatives à la constitution physique du soleil 348

CHAPITRE IV. — CARACTÈRES DES CORPS SIMPLES AU SPECTROSCOPE; PRINCIPALES RAIES BRILLANTES DE LEURS SPECTRES 349

Position du micromètre par rapport aux raies de Fraunhofer 349
Disposition des planches spectrales 350
Intervalles occupés par les différentes couleurs. 350
Caractères des métaux 350
Potassium 352
Sodium 352
Lithium 352
Césium 352
Rubidium 352
Baryum 352
Strontium 352
Calcium 352
Magnésium. 353
Aluminium. 353
Zirconium 354
Manganèse. 354
Fer. 354
Chrome 354
Cobalt. 356
Nickel. 356
Zinc. 357
Cadmium. 357
Indium 357
Plomb. 357
Thallium. 358
Bismuth. 358
Cuivre. 358
Mercure 358
Or. 359
Argent. 359
Platine. 359
Étain 359
Antimoine 360

Pages.
Caractères des métalloïdes 361
Oxygène 361
Soufre 361
Sélénium 362
Tellure 362
Azote 362
Phosphore 363
Arsenic 363
Chlore 363
Brome 364
Iode 364
Fluor 364
Hydrogène 364
Carbone 365
Bore 365
Silicium 366

LIVRE QUATRIÈME

ANALYSE MICROCHIMIQUE

Utilité de l'analyse microchimique 367
Préparation de la matière à examiner 367
Méthodes de séparation mécanique des éléments 368
Désagrégation de la matière sous le microscope 368
Attaque de la substance 368
Attaque sous le microscope 369
Analyse proprement dite 370
Formation des cristaux 370
Élimination des substances étrangères 370
Caractères microchimiques de quelques dissolutions métalliques 371
Potassium 371
Chloroplatinate 371
Fluosilicate 372
Carbonate 373
Azotate 373
Alun 373
Sodium 373
Fluosilicate 373
Carbonate 374
Acétate double de sodium et d'uranium 374
Baryum 374
Oxalate 375

Pages.
Strontium 375
Oxalate. 375
Calcium. 376
Oxalate. 376
Sulfate anhydre. 376
Sulfate hydraté 376
Magnésium 377
Phosphate ammoniaco magnésien. 377
Cobalt. 377
Azotite double de cobalt et de potasse. 377
Chlorure chloropurpuréocobaltique 378
Argent 378
Chlorure 378
Phosphate et arséniate. 379
Mercure. 379
Iodure 379
Molybdène. 380
Phosphomolybdate de potasse. 380

ERRATA

	AU LIEU DE :	LISEZ :
Page 13, ligne 8,	portant en C,	*portant en B.*
— 68, — 26,	sulfate,	*sulfite.*
— 77, dans le tableau,	HS,	H^2S.
— 112, ligne 33,	Cr^2O^4,HO,	Cr^2O^4,H^2O.
— 238, — 31,	Cu^2Cl,	Cu^2Cl^2.
— 273, — 32,	et continue,	*et constitue.*

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

D'ANALYSE QUALITATIVE

DES MATIÈRES MINÉRALES

INTRODUCTION

Les procédés analytiques qui dérivent de la chimie générale ont marché à peu près comme elle, et tant que la chimie ne s'est composée que de la réunion de quelques recettes médicinales ou pharmaceutiques, l'analyse n'a été elle-même qu'un recueil de quelques procédés particuliers, destinés à apprécier la pureté plus ou moins grande de quelques produits. Ainsi, Pline recommande, pour savoir si l'alun est propre à la teinture, d'y verser du suc de grenade : s'il se produit une couleur noire, l'alun est impur, il donnera en effet de l'encre avec une dissolution de tannin, pour peu qu'il renferme de sels de fer.

Dans l'intervalle de temps qui sépare l'antiquité du moyen âge, le nombre des recettes augmente, mais toujours elles présentent un caractère isolé, chacune d'elles est applicable à un cas particulier, et quoique déjà les faits de la chimie commencent à se relier les uns aux autres, on ne trouve encore en analyse rien de général. Ce n'est qu'au seizième siècle que l'on voit apparaître les premières recherches qui tendent à cette généralisation, et ce sont, l'industrie d'une part, la médecine de l'autre, qui provoquent cette extension de l'analyse : l'industrie, à propos de l'extraction des métaux et des travaux métallurgiques; la médecine, en recherchant la cause des propriétés des eaux minérales. Dans son remarquable ouvrage

« *De Re metallica*, libri XII », publié à Bâle en 1546, Agricola rassemble toutes les connaissances de son temps. Le livre VII de son traité est consacré tout entier à l'analyse des minerais, au point de vue de leur richesse métallique et des substances qu'on en peut retirer; la coupellation y est décrite, et l'auteur revient sur ce sujet au livre XI, dans lequel il expose les procédés qui conviennent le mieux pour séparer l'argent des autres métaux; il remarque que la plupart des plombs sont argentifères et pourraient causer des erreurs dans la coupellation. Pour séparer l'argent de l'or, il indique l'emploi de l'eau-forte (*aqua valens*) obtenue par la distillation d'un mélange de nitre, d'argile et de sulfate de fer; le sulfate de fer et l'acide sulfurique sont également reconnus par lui aptes à opérer cette séparation.

Vers la fin du seizième siècle, un des disciples de Paracelse, Libavius, publia un Traité de docimasie « *Ars probatoria seu docimastica* », dans lequel sont résumés les travaux d'Agricola et ceux qui avaient été effectués depuis. Il décrit surtout les procédés d'analyse par voie sèche, mais il est conduit peu à peu à l'emploi de la voie humide, et dans un ouvrage spécialement consacré à l'étude des eaux minérales, « *De Judicio aquarum mineralium*, 1606 », cette méthode se trouve pour la première fois exposée, en même temps que l'auteur recommande dans l'analyse l'emploi de la balance; quelques années plus tard, Van Helmont insiste à son tour sur l'utilité de cet instrument, qu'il applique à l'analyse de certains faits de physiologie végétale; il reconnaît en outre dans certaines eaux minérales la présence de l'acide carbonique, gaz qu'il avait découvert.

C'est surtout à Robert Boyle que l'on doit l'emploi combiné de balances sensibles (au centigramme) avec des procédés plus parfaits de voie humide et avec l'usage des dissolvants. Ses études sur les eaux minérales, publiées cinquante ans environ après le traité de Libavius, « *Memoirs for a natural history of mineral waters* », sont bien plus complètes que tout ce qui avait été fait avant lui. Il pose des principes généraux pour l'étude des eaux minérales, et multiplie beaucoup le nombre des réactifs en usage. Pour s'assurer qu'une eau est ferrugineuse, il emploie la teinture de noix de

galle; le sirop de violette, la teinture de bois de Brésil lui permettent de s'assurer si elle est acide ou alcaline; il profite de la coloration bleue donnée par l'ammoniaque dans les sels de cuivre pour reconnaître la présence dans certaines eaux minérales de faibles traces de ce métal. Le premier il emploie les dissolutions d'argent pour caractériser le sel commun et les chlorures. Comme réactifs d'un usage fréquent, il recommande l'esprit d'urine (carbonate d'ammoniaque qu'on en extrait par la distillation), et le sel de tartre (carbonate de potasse provenant de la calcination de la crème de tartre). Enfin il se préoccupe beaucoup de la densité des eaux minérales, et aux méthodes grossières que l'on employait alors pour évaluer cette densité, il substitue la méthode du flacon. Il reconnaît que toutes sont plus lourdes que l'eau distillée, en raison des matières salines qu'elles renferment.

Dans son « *Laboratorium chymicum* », publié à Hambourg en 1716, Kunckel s'aperçoit que l'acide azotique (eau-forte) impur est capable de dissoudre de l'or, et il indique comme moyen de reconnaître cette impureté les dissolutions d'argent qui donnent un dépôt blanc (de chlorure) dans l'eau-forte capable d'attaquer l'or. Le nitrate d'argent lui permet de constater que presque toutes les eaux donnent un précipité sous son influence, et c'est de cette époque que date l'introduction de l'eau distillée dans les laboratoires.

Les eaux minérales donnèrent encore à Hoffmann l'occasion d'un nouveau travail d'analyse. Dans son traité « *De Methodo examinandi aquas salubres*, 1708 », il étudie surtout les eaux gazeuses et les diverses propriétés qu'elles doivent au *spiritus elasticus* (acide carbonique) qu'elles renferment; il détruit à cet égard un certain nombre de préjugés, en montrant qu'elles ne contiennent ni or, ni argent, ni plomb, ni antimoine, et il y constate l'existence d'un certain nombre de substances, fer, cuivre, sel commun, soufre, chaux. Il y découvre une espèce particulière de chaux de nature encore inconnue, et donnant avec l'acide sulfurique un corps soluble de saveur amère : c'est la magnésie qui plus tard, fut reconnue et caractérisée par Homberg.

Dans la première moitié du dix-huitième siècle, les méthodes

d'analyse firent des progrès considérables ; Marggraf, qui découvrit le sucre de betteraves, fut le premier à attaquer les pierres insolubles par les acides ou les carbonates alcalins, qui les transforment en silicates solubles. Il fit ainsi l'analyse du lapis-lazuli, et constata que la coloration bleue de ce minéral ne peut être attribuée au cuivre, qu'il démontra ne pas en faire partie. A mesure que la méthode analytique se perfectionne, de nouveaux corps apparaissent : Brandt découvre l'arsenic (1733) et le cobalt (1742); Cronstedt, le nickel (1751-1754).

Dès le commencement de la seconde moitié de ce siècle, Bergmann pose les préceptes de la science analytique et indique l'usage de nouveaux réactifs ; ses mémoires sur l'analyse des eaux, sur l'analyse des minerais, sur l'analyse du fer, la magnésie, etc., constituent de fait un traité d'analyse par voie humide avec indication de procédés déjà divers et minutieux, dans lesquels il fait ressortir l'importance de la purification des réactifs. Dès lors, de nombreux expérimentateurs mettent ses préceptes en pratique : Scheele analyse l'air atmosphérique (1779), et découvre successivement le chlore, le manganèse, le baryum, les acides tungstique et molybdique, etc. ; Klaproth montre la différence que présentent entre eux les minéraux attaquables par les carbonates alcalins, et ceux qui le sont par les alcalis caustiques ; Lavoisier enfin accomplit ses immortelles découvertes, et pose d'une manière définitive les bases de la chimie ; dès lors, chaque savant apportant une pierre à l'édifice, l'analyse par voie humide se perfectionne avec rapidité, jusqu'à présenter le degré de rigueur qu'elle offre aujourd'hui.

Glauber connaissait les émaux blancs et colorés, et, dans son quatrième livre des « *Fourneaux philosophiques* », il décrit beaucoup d'expériences sur la coloration des flux (matières fusibles) au contact de certains corps ; il recommande, le premier, les creusets de Hesse comme susceptibles de supporter une température très élevée, mais c'est Swab qui, en 1738, paraît avoir pour la première fois employé le chalumeau pour l'analyse des minéraux ; son emploi fut perfectionné successivement par Bergmann, Cronstedt, et surtout par Gahn et Scheele qui s'occupèrent beaucoup de l'ana-

lyse par la voie sèche; enfin Berzelius publia sur la manière de se servir de cet instrument un traité complet (*Emploi du chalumeau en chimie et en minéralogie*, Nuremberg, 1844, 4e édit.), qui, avec l'ouvrage plus récent de Plattner (*Die Probirkunst mit dem Löthrohre*, Leipzig, 1853, 3e édit.), fait encore autorité aujourd'hui.

Les méthodes d'analyse par voie humide et par voie sèche, malgré les perfectionnements qu'elles ont subis et la précision à laquelle elles sont parvenues, ont été de beaucoup dépassées par un procédé nouveau d'une sensibilité presque sans limite, fondé sur l'observation des spectres lumineux et découvert, en 1859, par MM. Kirchhoff et Bunsen. L'analyse spectrale à peine inventée a permis de constater la présence de certains corps là où les autres procédés d'analyse étaient d'une impuissance absolue à en déceler la présence; la découverte de plusieurs métaux nouveaux a été la conséquence immédiate de l'application de ce nouveau procédé de recherches; elle a permis d'étendre d'une façon rapide et presque inespérée nos connaissances sur la constitution de l'univers; entre les mains de M. Lockyer, enfin, elle vient de découvrir sur la constitution des corps prétendus simples des horizons tout nouveaux.

Nous sommes naturellement conduit à diviser l'étude élémentaire des procédés d'analyse qualitative en trois grandes sections:

Analyse par voie humide;
Analyse par voie sèche, ou analyse au chalumeau;
Analyse spectrale.

LIVRE PREMIER

ANALYSE PAR VOIE HUMIDE

PREMIÈRE SECTION

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

INDICATION SOMMAIRE DU MATÉRIEL INDISPENSABLE.

1. **Matériel.** — Dans les analyses par voie humide, une partie des réactions se fait dans des verres à pied coniques, dits verres à expériences; ils ont l'avantage de se tenir très-solidement sur leur base, mais on n'y peut soumettre un liquide à l'action de la chaleur. Pour cet objet, on doit employer des tubes cylindriques fermés à la lampe à une de leurs extrémités et bordés au feu à l'autre, de manière à fondre leur bord, ce qui en augmente la résistance; on en doit avoir de plusieurs grandeurs: ceux dont on se sert habituellement ont environ 16 à 18 millimètres de diamètre et 14 à 15 centimètres de longueur. Il faut que le fond du tube soit soufflé bien également et ne soit pas trop épais; s'il est inégalement soufflé, la plupart du temps il se brise quand on l'échauffe, et si dans un pareil tube on porte à l'ébullition une liqueur contenant un précipité insoluble, il se produit des soubresauts violents qui projettent au dehors une partie du liquide et du précipité. Du reste, quand on fait bouillir une liqueur dans un tube, on doit toujours donner à l'orifice de ce

dernier une direction telle, que les matières projetées ne puissent pas atteindre l'opérateur.

Il suffit d'avoir à sa disposition deux douzaines de ces tubes disposés en deux rangées sur un support en bois, en ayant soin que les tubes de la rangée postérieure soient plus longs que ceux de la rangée antérieure; il sera bon de mettre sur chaque tube une étiquette indiquant le réactif dont on a examiné l'action sur la substance que l'on étudie, et, si l'on fait simultanément plusieurs analyses, il faut pour chacune d'elles avoir un support différent muni des tubes nécessaires.

On peut aussi se servir de petits ballons en place de tubes pour chauffer les différents liquides, mais ils sont moins faciles à nettoyer. L'agitation dans les verres ou dans les tubes s'effectue à l'aide de baguettes de verre fondues aux deux extrémités, et de diverses longueurs ainsi que de différents diamètres.

Pour chauffer les tubes et les ballons on se sert d'une lampe à alcool, et mieux d'un brûleur de Bunsen, dont on règle à volonté la hauteur et la température de la flamme en y introduisant une quantité d'air plus ou moins considérable.

On se servira également de fioles coniques ou de vases de Bohême pour faire bouillir certaines liqueurs et pour les filtrations à chaud; de petits entonnoirs avec leurs supports, et de papier à filtrer; de petites capsules et de creusets en porcelaine ou en platine; enfin, d'un certain nombre de réactifs.

CHAPITRE II

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES RÉACTIFS.

2. **De la pureté des réactifs.** — Le nombre des réactifs que l'on emploie dans l'analyse qualitative est assez restreint. Mais on doit avant tout s'attacher à leur pureté de laquelle dépend le succès de l'analyse; des réactifs impurs donnent en effet, au lieu de réactions nettes et caractéristiques, des résultats douteux que l'on ne sait comment interpréter, et qui bien souvent déroutent les commençants et les découragent, en leur montrant,

à la place des réactions simples et claires qu'on leur indique, des phénomènes plus ou moins confus et sans aucune netteté. On arrive ainsi à attribuer à l'analyse qualitative des difficultés tout autres que celles qui lui sont inhérentes, et qui tiennent uniquement à l'impureté des matières que l'on emploie, et quelquefois, il faut le reconnaître, à trop de précipitation de la part de l'opérateur.

3. **Eau distillée.** — L'eau distillée, indispensable dans toute manipulation analytique, ne doit pas avoir été préparée dans des vases de verre qu'elle attaque en se chargeant d'alcalis; l'altération des parois de verre par l'eau n'est pas négligeable, et elle devient de plus en plus sensible quand elle est une fois commencée. On doit opérer dans des vases métalliques qu'il est bon de prendre étamés à cause du peu d'oxydabilité de l'étain; le serpentin qui sert à la condensation de la vapeur doit être formé d'étain pur, et il est avantageux de lui donner la forme d'un simple tube droit entouré d'un réfrigérant facile à nettoyer à l'intérieur. On doit éviter avec le plus grand soin la présence du plomb dans l'étain. Ce métal, en effet, est attaqué par l'eau distillée, et l'on s'en aperçoit à ce que l'eau qui renferme des traces de plomb donne une coloration brune plus ou moins intense avec l'hydrogène sulfuré. La distillation de l'eau doit être conduite lentement et ne pas être poussée trop loin, pour éviter que les bulles de vapeur n'emportent avec elles du liquide impur mécaniquement entraîné. L'eau distillée doit, de plus, ne donner aucun trouble avec les sels de baryte en présence de l'acide chlorhydrique, et alors elle est exempte de sulfates, ni avec le nitrate d'argent, cas auquel elle ne renferme pas traces de chlorures. L'eau pure récemment préparée ne précipite pas l'acétate tribasique de plomb, elle le trouble au contraire si elle renferme de l'acide carbonique. D'ailleurs, les faibles quantités de ce gaz qu'elle peut avoir dissoutes au contact de l'air ne nuisent pas en général aux réactions. L'eau distillée doit être volatile sans résidu. On s'en assure en en chauffant un ou deux centimètres cubes dans une capsule de platine bien propre; après évapo-

ration à sec, on ne doit pas trouver sur la surface de la capsule la plus légère trace de matières salines, qui formeraient une auréole blanche pour peu que l'eau renferme de matière en dissolution. On s'assure de la netteté du vase de platine en y fondant un peu de carbonate de soude, de manière que le sel fondu touche partout les parois; on lave alors à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau distillée, et l'on chauffe au rouge; la surface bien brillante que l'on obtient ainsi, laisse apercevoir les plus faibles quantités de matières solides que l'évaporation de l'eau peut y déposer.

L'eau de pluie recueillie dans des vases de verre ou de porcelaine peut, dans certains cas, après filtration préalable, remplacer l'eau distillée. Elle contient cependant de l'ammoniaque, de l'azotate d'ammoniaque, des chlorures, des sulfates, qu'elle prend dans l'air qu'elle traverse, mais en quantités excessivement faibles et négligeables la plupart du temps.

4. **Acide sulfurique.** — L'acide sulfurique pur chauffé dans un petit creuset de platine doit entièrement disparaître sans laisser aucun résidu. Il faut s'assurer en en versant quelques gouttes dans un appareil de Marsh qu'il ne renferme pas trace d'arsenic, dont on se débarrasserait en ajoutant à l'acide une petite quantité de sulfure de baryum dissous dans l'eau; on obtiendrait ainsi du sulfure d'arsenic, et du sulfate de baryte, qu'on séparerait par décantation. Des traces de sulfate de plomb se découvrent en saturant à peu près l'acide étendu d'eau par de l'ammoniaque, et ajoutant une solution d'hydrogène sulfuré, qui le colore en brun plus ou moins foncé; les vapeurs nitreuses, les cristaux des chambres de plomb, se reconnaissent à l'aide du sulfate de protoxyde de fer qui se colore en rouge brun; on pourrait détruire ces produits nitrés en distillant l'acide avec un peu de sulfate d'ammoniaque. L'acide sulfurique est souvent brunâtre. Il doit cette couleur à la présence de matières organiques. Si celles-ci ne sont qu'en petite quantité, il suffit de chauffer l'acide dans un vase de platine, il se décolore en donnant quelques bulles d'acide carbonique et d'acide sulfureux.

L'acide sulfurique concentré sert à préparer la dissolution sulfurique d'indigo. On chauffe doucement pour cela une partie d'indigo en poudre avec 7 d'acide sulfurique concentré, ou mieux d'acide de Nordhausen; la liqueur qui renferme de l'acide sulfo-indigotique se décolore sous l'influence de petites quantités d'acide azotique, et sert à découvrir de faibles quantités de ce corps ou de ses sels.

5. **Acide sulfureux.** — C'est un réducteur des plus énergiques : il transforme facilement l'acide arsénique en acide arsénieux, les chromates en sels de sesquioxyde de chrome; il précipite l'iode des iodates, le sélénium de ses composés oxygénés, etc. On le prépare par l'action du charbon sur l'acide sulfurique pur, en recueillant dans l'eau les gaz qui se dégagent; il faut se servir d'eau récemment bouillie et conserver la dissolution dans de petits vases qui en soient pleins, et qui soient fermés avec soin : à ces conditions on évite l'oxydation partielle de l'acide sulfureux par l'oxygène de l'air avec formation d'acide sulfurique. En ajoutant à la dissolution d'acide sulfureux de l'acide chlorhydrique, puis du nitrate de baryte, on ne doit observer aucun trouble, le sulfite de baryte étant soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

6. **Acide sulfhydrique.** — On l'emploie gazeux ou dissous. La dissolution doit être saturée et conservée dans des flacons bien bouchés et petits; un flacon mal fermé ou que l'on ouvre fréquemment se trouble bientôt par suite d'un dépôt laiteux de soufre.

Le meilleur procédé pour obtenir cet acide consiste à décomposer par l'acide sulfurique étendu le sulfure de fer artificiel fondu. On en place de gros fragments au fond d'un flacon à large col, A, de 7 à 800 centimètres cubes et que l'on remplit d'eau au tiers. Le col est fermé par un bouchon de liège ou de caoutchouc percé de deux trous : l'un d'eux donne passage à un tube droit à entonnoir, *a*, qui descend jusqu'au fond du flacon; l'autre laisse passer un tube, *b*, de dégagement recourbé à angle droit (fig. 1). Quand on veut se servir de l'appareil, on verse par l'entonnoir un

peu d'acide sulfurique pur et l'on agite le flacon pour mélanger l'eau et l'acide. Au tube de dégagement on adapte un caoutchouc terminé par un tube de verre droit, *c*, qui conduit le gaz dans la liqueur à précipiter, ou dans l'eau distillée si l'on veut préparer une dissolution. Il faut éviter un courant rapide de gaz qui pourrait entraîner avec lui un peu de sulfate de protoxyde de fer, et il est avantageux de faire passer le gaz dans une éprouvette, B, contenant un peu d'eau qui arrête les matières mécaniquement entraînées.

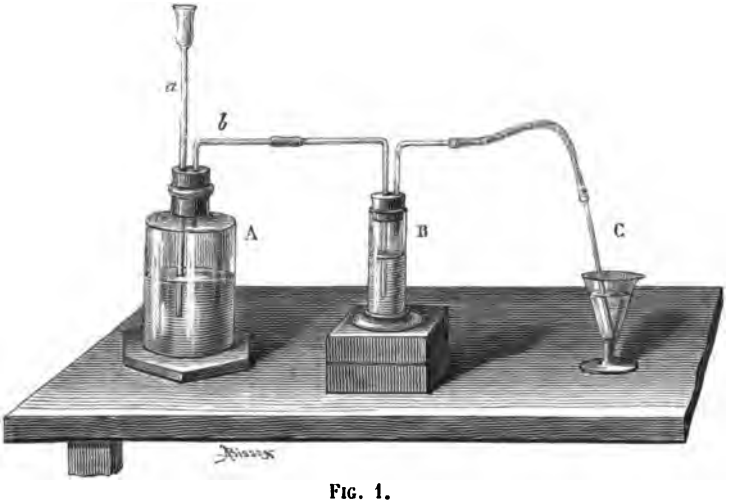


Fig. 1.

Le sulfure de fer artificiel s'obtient en plongeant dans un creuset contenant du soufre en fusion une barre de fer rouge, le sulfure de fer se rassemble au fond du creuset. On peut aussi projeter dans un creuset chauffé au rouge un mélange de vingt et une parties de fleurs de soufre avec trente-deux de limaille de fer. On coule sur une plaque de fer le sulfure fondu, et après refroidissement on le concasse en morceaux.

Lorsqu'une opération est terminée on décante le liquide du flacon et on le remplace par de l'eau : l'attaque s'arrête immédiatement et l'appareil est toujours prêt à servir; il suffit d'ajouter au moment où l'on en a besoin de l'acide sulfurique; on évite ainsi d'avoir une liqueur saturée de sulfate de protoxyde de fer

qui, se déposant par refroidissement sur les morceaux de sulfure, viendrait gêner la réaction. On évite également ainsi de répandre inutilement dans le laboratoire l'odeur désagréable de l'hydrogène sulfuré.

7. *Appareil de H. Rose.* — On peut également employer l'appareil de H. Rose à production continue de gaz. Il se compose de deux parties : 1° un vase à deux boules, BC, portant en C une ouverture latérale *e* sur laquelle on ajuste à l'aide d'un bouchon un tube de dégagement muni d'un robinet *r;* 2° un ballon *A* dont le col supporte un tube de sûreté tandis qu'à l'opposé du col il est muni d'un long tube rodé très soigneusement à l'émeri sur le col *a* du vase BC et qui descend à 2 centimètres du fond de ce vase. Dans le ballon B on introduit des morceaux de sulfure de fer de 1 à 2 centimètres cubes, on ouvre *r* et par le vase A on verse de l'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau de manière à remplir la partie C et à recouvrir en B le sulfure ; l'hydrogène sulfuré se produit, et, si l'on ferme *r*, refoule le liquide qui remonte en A, de manière à ne plus toucher le sulfure de fer, le réservoir C restant plein de gaz qui s'écoulera dès qu'on ouvrira *r*. Le liquide remonte en B à mesure que le gaz se dégage, de nouvel hydrogène sulfuré se produit et l'appareil est toujours prêt à servir. Quand le liquide est saturé de sulfate de fer on le fait écouler par l'orifice inférieur *o* et on le remplace en versant en A du liquide neuf (fig. 2).

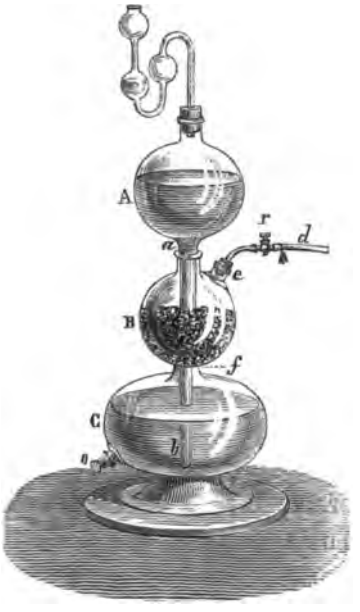


FIG. 2.

8. **Acide chlorhydrique.** — Évaporé dans un vase de

platine, il ne doit laisser aucun résidu. L'acide pur est incolore. S'il est coloré il renferme du chlore, du fer ou des matières organiques. L'acide qui renferme du sesquichlorure de fer, laisse par l'évaporation un résidu qui, repris par l'eau, donne avec le cyanoferrure de potassium un précipité de bleu de Prusse.

S'il contient des matières organiques, il laisse comme résidu de son évaporation un dépôt de charbon.

La présence du chlore peut être très nuisible, car alors l'acide chlorhydrique attaque les vases de platine avec lesquels on le met en contact; on s'en assure en étendant l'acide, et lui ajoutant quelques gouttes d'eau d'amidon mélangée d'un peu d'iodure de potassium. S'il y a du chlore, l'iode qu'il met immédiatement en liberté donne avec l'amidon la coloration bleue caractéristique. On doit s'assurer, à l'aide de l'appareil de Marsh, que l'acide chlorhydrique est bien dénué de matières arsenicales.

Étendu d'eau et additionné de quelques gouttes de chlorure de baryum, il ne doit donner aucun précipité. Si la liqueur se trouble, ce serait l'indice de la présence de l'acide sulfurique. On emploie habituellement de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne dont la densité est 1,1 environ; l'acide plus concentré est fumant et désagréable; toutes les fois qu'on ouvre le flacon qui le renferme il répand des fumées épaisses, surtout s'il est à proximité d'un flacon d'ammoniaque. Ce n'est d'ailleurs que dans des circonstances exceptionnelles qu'on a besoin d'acide chlorhydrique concentré.

9. **Acide azotique.** — C'est l'un des oxydants les plus employés. Pur, il doit également se volatiliser sans aucun résidu. L'acide azotique étendu d'eau ne doit donner aucune trace de précipité avec le nitrate de baryte ni avec le nitrate d'argent, car ce serait l'indice de la présence de sulfates ou de chlorures; il doit de plus être incolore. Quand il est coloré en brun ou en jaune, c'est qu'il renferme des vapeurs nitreuses dont la présence peut être nuisible. Dans ce cas, l'acide azotique donne avec l'empois ioduré (eau d'amidon contenant un peu d'iodure de potassium) la coloration bleue de l'iodure d'amidon. On détruit les composés

nitrés en distillant l'acide azotique avec du bichromate de potasse qui les oxyde, ou avec de l'urée qui les décompose en donnant de l'azote, de l'acide carbonique et de l'eau.

Le mélange d'une partie d'acide azotique avec deux d'acide chlorhydrique constitue l'*eau régale*, nécessaire pour dissoudre l'or, le platine, le sulfure de mercure, etc.; dans certains cas on augmente encore la proportion d'acide chlorhydrique.

10. **Acide fluorhydrique.** — Il doit se volatiliser sans résidu quand on le calcine dans un creuset de platine. Pour éviter qu'il ne contienne du fluorure de silicium, on doit le préparer en décomposant par la chaleur le fluorhydrate de fluorure de potassium et recueillant dans l'eau l'acide fluorhydrique qui se dégage. On peut aussi traiter le spath fluor finement pulvérisé par trois fois son poids d'acide sulfurique concentré, et abandonner le mélange deux ou trois jours à l'air en l'agitant fréquemment. La silice que le spath fluor renferme se dégage alors à l'état de fluorure de silicium gazeux, et la matière additionnée d'acide sulfurique, puis distillée dans un vase de plomb ou de platine, donne de l'acide fluorhydrique pur. On le conserve dans un vase d'argent ou de platine; les bouteilles de gutta-percha, quoique très-faiblement attaquées, le colorent souvent un peu.

11. **Acide oxalique.** — Chauffé dans un vase de platine il doit disparaître sans laisser de résidu, une partie se volatilise, l'autre se décompose. L'acide en se décomposant ne doit pas devenir noir, ce serait l'indice qu'il contient des matières organiques. En chauffant un peu d'acide oxalique avec de l'acide sulfurique en excès, celui-ci le décompose avec dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : si la dissolution reste claire l'acide oxalique est exempt de matières organiques; si elle est brune ou noire et dégage l'odeur de l'acide sulfureux, c'est qu'elle contient de l'acide tartrique ou d'autres substances étrangères. Il faut s'assurer également que l'acide oxalique ne renferme ni sulfates ni chlorures. On doit toujours le purifier par plusieurs cristallisations successives, ou mieux encore utiliser sa propriété

de se sublimer dans un courant de gaz. On chauffe l'acide dans un vase distillatoire, une partie se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone, et ces gaz entraînent l'autre partie en vapeurs qui se condensent, tandis que les impuretés restent au fond du vase.

12. **Acide hypochloreux.** — C'est un oxydant très-énergique, et le meilleur lorsqu'il s'agit d'oxyder et de dissoudre les sulfures naturels; on le prépare par le procédé de Pelouze, en faisant agir le chlore sur l'oxyde de mercure, mais cette opération assez délicate demande quelques précautions. L'oxyde de mercure précipité doit être bien lavé, puis séché, et on le chauffe à 250 degrés environ; au-dessous de cette température il s'attaque trop facilement, et le grand dégagement de chaleur qui accompagne la réaction détruit la majeure partie de l'acide hypochloreux; chauffé davantage, il devient difficilement attaquable. L'oxyde ainsi préparé est mêlé avec de la ponce en fragments de manière à présenter au chlore une large surface d'attaque, et placé dans un tube de verre de 1 mètre de long sur 2 centimètres environ de diamètre. On tasse la ponce et l'oxyde de manière à laisser au gaz un facile passage, et on les retient à chaque extrémité par un tampon d'amiante; puis le tube est placé dans une cuve pleine d'eau qui laisse passer ses deux extrémités. L'une d'elles porte un bouchon de caoutchouc muni d'un tube droit par lequel arrivera du chlore sec; l'autre porte également un bouchon et un tube droit auquel sera adapté un tube de dégagement se rendant dans un flacon d'eau distillée; quand le chlore arrive dans le tube l'attaque commence, on la voit se propager avec formation d'oxychlorure de mercure, et selon qu'elle marche plus ou moins vite, on met de l'eau dans la cuve ou l'on n'en met pas, de manière à maintenir le tube à une température convenable. En plaçant plusieurs tubes à oxyde de mercure à côté les uns des autres dans la même cuve, on peut, quand l'un d'eux est épuisé, diriger le chlore dans un autre pendant qu'on recharge le premier, et préparer ainsi sans grande difficulté des quantités assez considérables d'acide hypochloreux.

L'oxychlorure des tubes épuisés est traité à chaud par l'acide chlorhydrique, et la liqueur filtrée additionnée d'un excès de po-

tasse donne un dépôt d'oxyde jaune de mercure qui, après lavage et séchage à 250 degrés, peut servir à une nouvelle opération.

On prend pour appareil générateur de chlore un ballon de 4 à 5 litres rempli au tiers de bioxyde de manganèse en morceaux, sur lesquels on verse de l'acide chlorhydrique jusqu'aux deux tiers du ballon. En chauffant très légèrement avec un fourneau à gaz, le chlore se dégage d'une manière très régulière pendant cinq ou six heures. Une fois l'acide chlorhydrique épuisé, on le décante pour le remplacer par de nouvel acide : on obtient ainsi du chlore d'une manière presque continue. On peut avantageusement remplacer cet appareil par des récipients remplis de chlore liquéfié que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce.

13. **Acide acétique.** — On emploie ordinairement de l'acide moyennement concentré dont la densité est 1,05 environ, et que l'on prépare en ajoutant à l'acide cristallisable son volume d'eau. L'acide acétique pur, évaporé dans une capsule de platine, disparaît sans laisser de résidu fixe, et l'on s'assure qu'il ne contient ni acide sulfurique, ni acide chlorhydrique, à l'aide des nitrates de baryte et d'argent. On peut l'obtenir en mélangeant ensemble 10 parties d'acétate neutre de plomb pur avec 3 de sulfate de soude effleuri également pur; on introduit le tout dans une cornue avec 2 parties et demie d'acide sulfurique pur et autant d'eau, puis on distille au bain de sable jusqu'à évaporer à sec le contenu de la cornue.

14. **Hydrate de potasse.** — La dissolution d'hydrate de potasse est difficile à obtenir pure. Elle contient souvent de l'alumine et de la silice, dont il est difficile de constater la présence, et souvent aussi des sulfates, des chlorures et des carbonates. On sature une partie de la dissolution par l'acide nitrique pur. S'il y a des carbonates, ils se décomposent avec effervescence; la liqueur additionnée de nitrate de baryte donne un précipité blanc si la potasse renfermait des sulfates. Avec le nitrate d'argent, la potasse renfermant des chlorures donnerait le dépôt blanc caracté-

ristique de chlorure d'argent. Pure, elle doit être incolore; quand elle est jaunâtre, cela tient à la présence d'un peu de peroxyde ou de substances organiques qui sont d'ailleurs sans inconvénient dans la majeure partie des cas. Il est également très difficile d'avoir de la potasse absolument exempte de chlorure de potassium, dont la présence n'est pas, en général, une cause d'embarras.

Pour avoir une dissolution de potasse pure, on fait une dissolution moyennement concentrée de potasse à l'alcool, et on l'introduit dans un flacon avec des fragments de chaux vive provenant de la calcination de marbre de Carrare bien blanc; la chaux décarbonate complètement la potasse si elle n'est pas très concentrée, et cette dissolution ne contient pas de chaux, qui est insoluble dans une solution concentrée de potasse; on enlève une petite portion de la liqueur claire avec une pipette toutes les fois qu'on en a besoin.

On peut aussi employer le procédé de M. Wöhler, qui consiste à chauffer au rouge, dans un vase de cuivre, 1 partie d'azotate de potasse avec 3 de cuivre en petits morceaux. L'azotate est décomposé, et l'on obtient une masse fondue, mélange de potasse et d'oxyde de cuivre. On reprend par l'eau à l'abri de l'air, et l'on obtient, en décantant la liqueur, une dissolution parfaitement pure d'hydrate de potasse que l'on enferme dans des flacons bien bouchés. Il vaut mieux conserver la potasse dans des flacons de verre vert, qui est peu attaquable, que dans du verre blanc auquel la potasse enlève fréquemment de la silice.

15. **Hydrate de soude.** — Il se prépare exactement comme celui de potasse, et les deux bases peuvent se remplacer l'une par l'autre dans la plupart des cas.

16. **Ammoniaque.** — Elle doit être incolore et se volatiliser sans résidu; elle est fréquemment colorée en jaune ou en brun par des matières organiques, et laisse alors par l'évaporation un résidu de charbon; aussi doit-on éviter de la conserver dans des flacons bouchés au liège qui est peu à peu attaqué et qui la colore en brun. Elle ne doit contenir non plus ni sulfates, ni chlorures, ni carbonate d'ammoniaque; on reconnaît facilement ce dernier avec une

dissolution de chlorure de calcium dans lequel l'ammoniaque pure ne donne rien, mais qui se trouble en donnant un précipité blanc de carbonate de chaux, pour peu que l'ammoniaque renferme de carbonate; elle contient quelquefois un peu de cuivre, que l'on reconnaît avec l'hydrogène sulfuré. Enfin, l'ammoniaque ne doit pas renfermer d'ammoniaques composées, qui, souvent plus actives qu'elle, nuisent à la netteté des réactions. Le meilleur moyen d'avoir de l'ammoniaque pure consiste à la préparer directement en chauffant un mélange de 4 parties de chaux vive avec 2 d'eau et 5 de chlorhydrate d'ammoniaque. On reçoit le gaz qui se dégage dans un appareil de Woolf, plein d'eau bouillie, et l'on conserve la dissolution dans des flacons bien bouchés.

17. **Chaux.** — On l'obtient en calcinant des fragments de marbre blanc bien pur et préalablement lavé pour le débarrasser des parties solubles qu'il peut renfermer. On peut aussi calciner le carbonate de chaux pur artificiel. La chaux sert à préparer l'eau de chaux, que l'on obtient en mettant un excès de chaux vive pure dans un flacon d'eau distillée, agitant, puis décantant la liqueur claire après repos. L'eau de chaux doit bleuir fortement le papier rouge de tournesol.

18. **Carbonate de potasse.** — Il contient fréquemment du sulfate de potasse et du chlorure de potassium, que l'on y reconnaît en saturant la liqueur par l'acide azotique, puis y ajoutant un sel de baryte ou du nitrate d'argent. Il peut aussi contenir du carbonate de chaux qu'il est impossible d'y déceler avec l'oxalate d'ammoniaque, l'alcalinité de la liqueur empêchant la précipitation de l'oxalate de chaux. Il peut également renfermer des nitrates et des sels de soude. Le meilleur moyen d'obtenir du carbonate de potasse pur consiste à projeter dans un creuset chauffé au rouge 1 partie d'azotate de potasse, mélangée avec 2 de bitartrate de potasse (crème de tartre) bien pur; il se forme du carbonate de potasse avec excès de charbon qui colore la masse en noir (flux noir). On reprend par l'eau et l'on évapore à sec la dissolution filtrée; on obtient ainsi du carbonate de potasse pur et sec. On

peut aussi décomposer par la chaleur le bicarbonate de potasse, après l'avoir purifié par plusieurs cristallisations successives.

19. **Carbonate de soude.** — Il peut contenir les mêmes impuretés que le carbonate de potasse; on l'obtient pur de la même façon, à l'aide du tartrate ou du bicarbonate de soude.

20. **Carbonate d'ammoniaque.** — Il doit être exempt de sels de chaux et de matières fixes, et par conséquent se volatiliser sans résidu quand on le chauffe dans un creuset de platine. Il peut contenir de petites quantités de chlorure et de sulfate d'ammoniaque qu'on y reconnaît comme dans l'ammoniaque libre, et qui sont sans inconvénient dans la plupart des réactions.

21. **Carbonate de chaux.** — On prend du marbre blanc aussi pur que possible et on le dissout dans l'acide nitrique pur, puis on évapore à sec, et l'on calcine de manière à décomposer une petite quantité d'azotate de chaux. Les azotates métalliques (fer, etc.), s'il y en a ,sont décomposés et ramenés à l'état d'oxydes. Cela fait, on reprend la masse par l'eau et on la fait bouillir pendant quelques instants, pour que la chaux vive précipite les traces de magnésie que le marbre pouvait renfermer, puis on filtre la dissolution d'azotate de chaux pur. La liqueur concentrée et froide est versée dans une dissolution, également concentrée et froide, de carbonate d'ammoniaque en excès; le carbonate de chaux se précipite. On décante la liqueur et on lave plusieurs fois par décantation le précipité avec de l'eau bouillante, enfin on filtre et on sèche le carbonate de chaux à 300 degrés.

22. **Sulfhydrate d'ammoniaque.** — On le prépare en faisant arriver dans de l'ammoniaque pure, étendue de son volume d'eau, un courant d'acide sulfhydrique bien lavé. Quand la liqueur est saturée d'acide sulfydrique, elle renferme du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, $(AzH^4)^2S,H^2S$. On lui ajoute alors un volume d'ammoniaque pure exactement égal à celui que l'on avait pris d'abord pour y faire passer le courant d'acide sulfhydrique.

Ainsi préparé, le sulfhydrate d'ammoniaque est incolore, et,

quand on le traite par les acides étendus, il dégage de l'hydrogène sulfuré sans déposer de soufre. Exposé à l'air, il jaunit rapidement en s'oxydant et contient alors des polysulfures d'ammonium qui, par les acides étendus, donnent un dépôt laiteux de soufre; leur présence ne gêne pas dans la pratique des analyses. Mais, si le réactif est resté trop longtemps au contact de l'air, il contient de l'hyposulfite et du sulfate d'ammoniaque qui donnent des réactions différentes et il doit alors être rejeté. On reconnaît leur présence à l'aide d'un sel de baryte qui donne avec eux un précipité blanc. Le sulfhydrate d'ammoniaque doit, dans tous les cas, être volatil sans résidu, quand on le calcine dans un vase de platine.

Le *nitrate* et le *chlorhydrate d'ammoniaque* s'obtiennent en saturant l'ammoniaque pure par des acides purs, et évaporant la liqueur à sec. On peut encore obtenir le chlorhydrate, en séchant le chlorhydrate pur du commerce et le distillant; les sels de potasse et de soude et les autres impuretés fixes restent comme résidu.

23. **Sulfures alcalins.** — On les obtient purs, comme le sulfhydrate d'ammoniaque, en saturant les alcalis par l'acide sulfhydrique; on produit ainsi des sulfhydrates de sulfures, auxquels on ajoute, pour en faire des monosulfures, une quantité de potasse ou de soude égale à celle que renfermait la dissolution soumise au courant d'hydrogène sulfuré.

24. **Ferrocyanure de potassium.** — On le purifie, par cristallisation, du sulfate de potasse qu'il peut renfermer et que l'on y reconnaît en traitant par un sel de baryte la dissolution de ferrocyanure impur; l'emploi de ce réactif demande quelques précautions. Si la liqueur dans laquelle on opère contient un acide libre et qu'on la chauffe, le ferrocyanure peut être partiellement décomposé avec formation de cyanure de fer qui, au contact de l'air, donne du bleu de Prusse; on pourrait, si l'on n'était prévenu, supposer la présence du fer dans des liqueurs acides qui n'en renferment pas.

25. **Antimoniate de potasse.** — On projette dans un creu-

set chauffé au rouge, et peu à peu, un mélange de 1 partie d'antimoine en poudre avec 2 d'azotate de potasse pur. La masse devient incandescente et l'on obtient une matière pâteuse, mélange d'antimoniate et d'azotate de potasse, qu'on lave à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne lui enlève plus traces d'azotate ni d'azotite, ce dont on s'assure avec l'acide sulfurique concentré et le sulfate de protoxyde de fer : le dépôt blanc qui reste est de l'antimoniate de potasse rendu acide par un excès d'acide antimonique ; on fond cette substance avec de l'hydrate de potasse qui la rend alcaline et on la conserve sous cette forme dans des vases bien fermés. La dissolution se fait avec 5 parties de sel pour 100 d'eau ; elle donne dans les sels neutres de soude un précipité blanc, caractéristique, d'antimoniate de soude à peu près insoluble dans l'eau. Avec les sels de potasse il ne se produit rien.

26. **Hyperiodate de potasse.** — On dissout 1 partie d'iodate de potasse avec 4 de potasse caustique, ou 1 d'iode et 10 de potasse dans de l'eau chaude et l'on dirige dans la liqueur un courant de chlore. Il se forme du chlorure de potassium et de l'hyperiodate de potasse qui se dépose en petits cristaux blancs par le refroidissement de la liqueur. Ces cristaux lavés à l'eau froide et séchés se conservent indéfiniment. Leur dissolution saturée donne dans les sels de soude un précipité blanc d'hyperiodate de soude, beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel de potasse correspondant.

27. **Liqueur ammoniaco-magnésienne.** — On la prépare en dissolvant dans 1 litre d'eau 75 grammes de chlorure de magnésium cristallisé, 100 de chlorhydrate d'ammoniaque pur et 500 grammes d'ammoniaque pure. Si après vingt-quatre heures de contact il s'est formé un précipité de magnésie, on filtre la liqueur qui restera limpide désormais. Elle sert à reconnaître l'acide phosphorique dans une liqueur ammoniacale, en le précipitant sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

28. Les autres réactifs que l'on emploie dans l'analyse quali-

tative sont les suivants, quelques-uns d'ailleurs sont d'un emploi peu fréquent :

Azotate d'argent,	Oxalate d'ammoniaque,
Azotate de baryte,	Phosphate de soude,
Azotate de plomb,	Chlorure d'or,
Azotate de magnésie,	Bichlorure de platine,
Chlorure de baryum,	Sulfate de cuivre,
Chlorure de calcium,	Acétate de plomb,
Chlorure de mercure ($HgCl^2$),	Molybdate d'ammoniaque,
Iodure de potassium,	Sulfocyanure de potassium,
Sulfate de chaux,	Ferricyanure de potassium,
Sulfate de protoxyde de fer,	Chromate de potasse,
Acide tartrique,	Acide picrique.

Ce sont, comme on le voit, des matières parfaitement cristallisées et qu'il est facile d'obtenir pures, en soumettant les sels purs, tels que les fournit le commerce, à une ou plusieurs cristallisations dans l'eau distillée.

Les réactifs liquides, *alcool*, *éther*, *chloroforme*, se trouvent également dans un état suffisant de pureté. Il suffit de vérifier qu'ils n'ont pas de réaction acide et qu'ils sont volatils sans résidu.

29. **Papiers réactifs.** — *Tournesol :* le tournesol du commerce renferme beaucoup de matières étrangères, en particulier des carbonates alcalins et des alcalis ; pour le purifier, on broie grossièrement 250 grammes de tournesol en pain, et l'on place la poudre dans un entonnoir dont la douille est bouchée incomplètement par un tampon d'amiante. On mouille la matière, puis on l'épuise lentement par l'eau distillée. On rejette le premier litre de liquide, la solution qui passe ensuite est suffisamment pure pour être employée dans tous les cas. Les papiers de tournesol se préparent en plongeant dans cette liqueur bleue, ou dans cette liqueur amenée à la teinte pelure d'oignon par la quantité la plus petite possible d'acides chlorhydrique ou sulfurique, des feuilles de papier Berzelius ou de papier à lettre fin et blanc. On les laisse sécher à l'air libre et on les coupe par bandes que l'on conserve dans des flacons fermés, à l'abri des vapeurs acides ou ammoniacales.

Le papier de *curcuma* et celui de *Fernambouc* se préparent de la même façon avec des décoctions de ces matières colorantes. Le papier d'*acétate de plomb*, qui sert à reconnaître l'acide sulfhydrique, se prépare en immergeant le papier dans une solution à 5 pour 100 d'acétate de plomb.

CHAPITRE III

MARCHE GÉNÉRALE A SUIVRE DANS UNE ANALYSE PAR VOIE HUMIDE

I. — Quantité de substance a employer.

30. La première chose à faire pour celui qui commence une analyse qualitative est de déterminer la quantité de substance sur laquelle on doit opérer; et tout de suite il y a deux cas à considérer.

Si l'on a à sa disposition une quantité considérable de la matière à analyser, il ne faut pas pour cela en employer une proportion trop grande : la formation des précipités complets serait lente, il faudrait beaucoup de temps pour les séparer, et plus encore pour laver sur les filtres des matières souvent volumineuses et qui ne laissent passer les liquides qu'avec difficulté; si, d'autre part, le poids de matière employée est trop faible, il sera difficile de reconnaître et de caractériser toutes les substances que peut renfermer celle qu'on veut analyser. En prenant de 3 à 5 grammes de matière, on en a une quantité plus que suffisante pour effectuer toutes les réactions que comporte une analyse complète et pour arriver à découvrir sûrement tout ce que renferme la matière étudiée.

Si l'on n'a que peu de matière, il faut avoir bien soin de ne pas employer la totalité en une seule fois, quelque faible que soit la quantité que l'on possède; dans tous les cas, il en faut conserver une portion pour vérifier les résultats.

II. — Recherche des matières organiques.

31. La quantité de matière sur laquelle on veut opérer étant déterminée, il faut, avant de commencer l'analyse, rechercher tout d'abord si l'on est en présence seulement de matières inorganiques, ou s'il y a aussi des substances organiques. L'un des moyens de s'en assurer consiste à prendre une petite quantité, un demi-gramme environ, de la substance à analyser et à l'introduire dans un tube de verre fermé par un bout, de 12 millimètres de diamètre environ sur 12 à 15 centimètres de longueur. On chauffe doucement l'extrémité fermée, avec la flamme d'une lampe à alcool ou d'un petit brûleur de Bunsen, en maintenant le tube légèrement incliné. L'air arrivant difficilement au fond du tube, s'il y a des matières organiques, elles sont incomplètement brûlées et la plupart du temps deviennent noires. Presque toujours la chaleur détermine en même temps la formation d'eau et d'huiles empyreumatiques qui accompagnent habituellement la décomposition par le feu des matières organiques. Souvent aussi, dans le cas d'une substance azotée, on observe en outre la production d'une certaine quantité d'ammoniaque en introduisant dans l'orifice du tube une bande de papier de tournesol rougi et préalablement humecté; il devient bleu, même lorsque la quantité d'ammoniaque qui prend naissance par suite de la décomposition de la substance organique est faible. Une baguette de verre imprégnée d'acide chlorhydrique donne à l'orifice du tube des fumées blanches, mais seulement dans le cas où la quantité d'ammoniaque qui se dégage est un peu considérable.

32. Il peut arriver que la matière organique, au lieu d'être en petite quantité, forme la majeure partie de la substance. Si l'on veut rechercher, dans ce cas, s'il entre dans la matière des principes constituants de nature minérale, le moyen le plus simple et le plus sûr consiste à chauffer sur une lame de platine et avec la flamme du chalumeau une petite quantité de cette matière jusqu'à

ce qu'elle se carbonise. On brûle alors complètement la masse carbonisée, en chauffant plus fort la lame de platine sur laquelle la matière minérale reste seule. Il faut cependant opérer avec précaution la combustion du charbon au contact de l'air et à la plus basse température possible, car certaines substances, comme les chlorures alcalins, pourraient se volatiliser en proportion assez considérable. Parfois aussi le charbon ramène à l'état métallique des oxydes faciles à réduire, comme ceux de plomb, d'étain, etc., et la lame de platine est percée ; on évite cet inconvénient en se servant de petites capsules de porcelaine à fond plat. On peut, de cette manière, reconnaître facilement, même dans des quantités considérables de substances organiques, une petite quantité de matière minérale qui reste comme résidu à l'état de cendres.

III. — Destruction des matières organiques.

33. Lorsqu'on s'est assuré que la substance minérale qu'on veut étudier est mélangée ou combinée avec des matières organiques, il est en général nécessaire de détruire ces dernières. Il arrive en effet souvent que les réactions que donnent des matières minérales, avec certains réactifs, sont toutes différentes lorsque ces matières sont pures ou lorsqu'on est en présence de matières organiques ; ainsi, par exemple, certains oxydes métalliques ne peuvent plus être précipités complètement de leurs dissolutions par les oxydes alcalins, tandis que la précipitation est complète dans des liqueurs exemptes de substances organiques. D'autre part aussi, la présence de ces matières peut rendre extrêmement lente et difficile la filtration de certains précipités, par exemple celle des sulfures produits par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le moyen le plus simple pour détruire les matières organiques est d'en opérer la combustion. On place la substance dans un petit creuset de platine et l'on chauffe, en plaçant le couvercle du creuset de telle façon qu'il ferme seulement les trois quarts de son orifice, pour favoriser l'accès de l'air à l'intérieur de la

masse chauffée, que l'on agite de temps en temps avec un fil de platine.

34. Quand la matière minérale est facilement fusible, elle enveloppe le charbon encore non brûlé et rend parfois sa combustion très laborieuse. Le mieux à faire alors est de carboniser d'abord la masse primitive à une faible température, puis de pulvériser finement la matière carbonisée et refroidie, enfin de la brûler dans un courant d'oxygène. On l'introduit pour cela dans une nacelle de platine, placée elle-même dans un tube de verre vert ou de porcelaine, disposé sur une grille à charbon ou à gaz ; le tube est fermé à ses deux extrémités par des bouchons munis de tubes, dont l'un amènera le courant d'oxygène pendant que l'autre donnera issue au gaz en excès. On chauffe le tube au rouge faible et l'on y fait passer un courant lent d'oxygène, desséché d'abord dans un flacon laveur à acide sulfurique, qui permet de se rendre compte de la vitesse du courant gazeux, puis dans une éprouvette remplie de chlorure de calcium desséché.

35. Si la matière contient des oxydes métalliques, facilement réductibles par le charbon, et capables de donner un métal qui se combinerait au platine, il faut opérer les calcinations dans des creusets et dans des nacelles de porcelaine, en opérant toutefois à une température aussi basse que possible, pour éviter l'attaque de la porcelaine par la substance minérale que l'on chauffe à son intérieur.

36. Il arrive parfois qu'on peut simplement, à l'aide d'un dissolvant convenable, séparer la matière organique de la substance minérale que l'on veut isoler : ainsi les huiles grasses, les résines pourraient être enlevées par l'éther et l'alcool ; mais il faut pour que l'opération réussisse que la matière minérale ne soit pas soluble dans les dissolvants employés, ou bien qu'elle y soit entièrement soluble et toute seule ; aussi la destruction de la matière organique par la chaleur est-elle la méthode de beaucoup la meilleure, et celle qu'il convient d'employer habituellement.

IV. — Recherche de l'eau et des matières volatiles.

37. **Eau.** — Quand il n'y a pas de substances organiques dans la matière que l'on examine, on chauffe cette matière dans un tube d'essai pour voir si elle contient de l'eau ou d'autres produits volatils. L'eau, quand il y en a, se dégage par l'action de la chaleur et se condense dans la partie froide du tube, que l'on peut, pour faciliter cette condensation, envelopper d'une bande de papier mouillé. Il est bon d'examiner avec le papier de tournesol l'eau qui se condense : si elle est alcaline, on peut conclure, dans certains cas, que la substance à analyser contient de l'ammoniaque, et on en peut reconnaître la présence aux fumées blanches que l'eau condensée dégage, quand on en approche une baguette de verre imprégnée d'acide chlorhydrique.

Si l'eau condensée est acide, cela indique que la matière renferme des acides volatils.

L'eau qui se dégage pouvait être contenue dans la substance à l'état de combinaison, ou simplement d'eau hygrométrique ou d'eau interposée entre des cristaux. Il est facile, d'après la quantité déposée sur le tube, de se rendre compte que cette eau faisait essentiellement partie de la substance, ou qu'elle n'était là que comme accident.

38. **Matières volatiles.** — L'action de la chaleur ne détermine pas seulement la séparation de l'eau. Tous les sels ammoniacaux se volatilisent quand on les chauffe : les uns, purement et simplement comme le chlorhydrate d'ammoniaque, vont se déposer en sublimé blanc sur les parois froides du tube ; les autres, en se décomposant partiellement, comme le phosphate d'ammoniaque, dégagent de l'ammoniaque et laissent un résidu fixe ; d'autres enfin se décomposent totalement, comme le nitrate d'ammoniaque.

Outre les sels ammoniacaux, la chaleur détermine la volatilisation de certains sels de mercure, comme les chlorures, iodures, etc.; souvent même le mercure est réduit et se condense

sur la partie froide du tube où il est facile à caractériser; celle de certaines substances comme le soufre, le sélénium, l'iode, etc. On note avec soin ces différents phénomènes, qui pourront fournir d'utiles renseignements pendant le cours de l'analyse.

39. **Essai par l'eau.** — Après cet examen préliminaire, on procède définitivement à l'analyse de la matière que l'on étudie. On en prend 4 à 5 grammes que l'on pulvérise et que l'on introduit dans un petit ballon avec 50 grammes environ d'eau distillée, puis on chauffe à l'ébullition; on décante la liqueur dans un verre, on ajoute 50 nouveaux grammes d'eau distillée, puis on chauffe de nouveau, en recommençant cette opération une troisième fois s'il est nécessaire; on reconnaît bientôt que trois cas peuvent se présenter, et que l'on peut avoir :

1° Une matière entièrement soluble dans l'eau;

2° Une matière partiellement ou très faiblement soluble dans l'eau;

3° Une matière insoluble dans l'eau.

Examinons d'abord le premier cas, celui où la substance se dissout en entier dans l'eau distillée; cette matière ne peut être qu'une base, un acide, un sel, ou un mélange de ces substances; on examine d'abord, à l'aide du papier de tournesol, si la liqueur est acide, alcaline ou neutre, et, quel que soit le résultat trouvé, on s'occupe de rechercher quels sont les bases et les acides que la liqueur renferme. Nous supposerons d'abord que la liqueur ne contient que deux substances au plus, une base et un acide.

DEUXIÈME SECTION

MÉTHODES GÉNÉRALES POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES SALINES

CHAPITRE IV

RECHERCHE DES BASES DANS LES SELS SOLUBLES DANS L'EAU

1. — Détermination de la nature de la base d'un sel minéral unique dissous dans l'eau.

40. La matière est dissoute dans une petite quantité d'eau, comme il vient d'être dit, puis on étend la liqueur pour qu'elle ne soit pas très concentrée ; il se produit parfois alors un précipité dû à une action décomposante de l'eau sur le sel considéré. L'apparition de ce précipité indique déjà que l'on est présence d'un sel de bismuth, de mercure, d'étain, d'antimoine ou de plomb ; s'il se produit, on en prend note, et dans tous les cas on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique de manière à la rendre franchement acide et à séparer tout de suite les métaux dont les chlorures sont insolubles ou peu solubles dans l'eau. Il peut arriver, en effet, que :

1° L'acide chlorhydrique donne un précipité blanc ;

2° L'acide chlorhydrique ne donne aucun précipité.

41. *L'acide chlorhydrique donne un précipité blanc.* — C'est du chlorure d'argent, de mercure (Hg^2Cl^2), de plomb ou de thallium. On met une partie du précipité avec un excès d'eau dans un tube d'essai et l'on chauffe ; s'il se dissout entièrement, c'est du plomb ; s'il ne se dissout pas, on ajoute de l'ammoniaque ; le précipité disparaît immédiatement si l'on a affaire à de l'argent ; il

noircit s'il est formé de chlorure mercureux, Hg^2Cl^2; il ne se colore pas si c'est du protochlorure de thallium.

42. *L'acide chlorhydrique ne donne aucun précipité.* — On a recours dans ce cas, pour distinguer les métaux les uns des autres, à la propriété qu'ont les sulfures métalliques d'être :

Insolubles dans l'eau ou les acides étendus;

Ou insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus;

Ou solubles à la fois dans l'eau et dans les acides.

Dans la liqueur rendue acide par de l'acide chlorhydrique on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; deux cas peuvent se présenter :

Il y a un précipité,
Il n'y a pas de précipité.

A. — *L'hydrogène sulfuré précipite la liqueur.*

43. Le métal est certainement un de ceux dont les sulfures sont insolubles à la fois dans l'eau et les acides étendus (1), c'est-à-dire un des métaux suivants :

Or,	Antimoine,	Cuivre,
Platine,	Étain,	Bismuth,
Arsenic,	Mercure,	Cadmium.

Les sulfures de ces métaux peuvent se comporter de deux manières bien différentes vis-à-vis des sulfures alcalins. Dans certains

(1) Quelquefois les métaux dont les sulfures sont solubles dans les acides étendus, mais insolubles dans l'eau, donnent un précipité par l'acide sulfhydrique; mais ce précipité qui n'est pas un sulfure est facile à reconnaître. D'abord azuré, il devient très rapidement blanc; chauffé sur une lame de platine, il disparaît en répandant l'odeur d'acide sulfureux : c'est du soufre. Comme tous les sulfures des métaux qui précipitent par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide sont colorés, le précipité blanc laiteux de soufre est facile à distinguer. Il se produit lorsque le sel dissous jouit de propriétés oxydantes et qu'il oxyde l'hydrogène sulfuré en déposant du soufre. Tel est le cas des sels de peroxyde de fer, ainsi :

$$Fe^2Cl^6 + H^2S = 2\,FeCl^2 + 2\,HCl + S + 14{,}0^{cal}.$$

il en serait de même avec le bichromate de potasse.

cas le sulfure formé est acide, il se dissoudra avec facilité dans les sulfures alcalins pour donner des sulfo-sels généralement solubles dans l'eau, et alors le précipité disparaîtra; tel est le cas du sulfure d'antimoine :

$$SbS^3 + 3\ Na^2S = SbS^3, 3\ Na^2S + q^{cal}.$$

Il est à remarquer que les persulfures alcalins dissolvent ces sulfures métalliques plus facilement que les monosulfures; or ceci, à première vue, paraît anormal, puisqu'un sulfure alcalin jouit de propriétés basiques d'autant moins accentuées qu'il renferme plus de soufre, et par suite le sulfure métallique devrait se dissoudre avec plus de facilité dans le monosulfure alcalin. Mais voici en réalité ce qui se passe : le persulfure alcalin cède une partie de son soufre au sulfure métallique et le fait passer à l'état de persulfure, il augmente ainsi ses propriétés acides pendant que ses propriétés basiques à lui s'accentuent, ce qui facilite la combinaison. L'expérience prouve que c'est bien là ce qui se passe, car si l'on prend, par exemple, du protosulfure d'étain qui est noir, et qu'on le dissolve dans du persulfure d'ammonium, quand on détruit, à l'aide de l'acide chlorhydrique, la combinaison et le sulfure alcalin, on obtient un précipité jaune de persulfure d'étain.

44. Si le sulfure métallique formé n'est pas un sulfacide, il ne se dissoudra pas dans les sulfures alcalins. De là, le moyen de séparer en deux groupes distincts les métaux dont la dissolution acide précipite par l'hydrogène sulfuré. On introduit dans un tube d'essai une petite quantité du sulfure formé avec un excès d'un sulfure alcalin, ordinairement du sulfhydrate d'ammoniaque; on chauffe doucement sans dépasser 50 à 60 degrés, car alors on décomposerait partiellement le sulfhydrate d'ammoniaque en produisant un dépôt de soufre qui masquerait plus ou moins la réaction, et alors de deux choses l'une :

Le précipité se dissout entièrement,
Ou bien le précipité ne se dissout pas.

45. 1° *Le sulfure métallique est entièrement soluble dans les sulfures alcalins.* — Le métal est l'un des suivants :

Or,		Antimoine,	
Platine,		Arsenic	Acide arsénieux, As^2O^3,
Étain	Protoxyde, SnO (1),		Acide arsénique, As^2O^5 (2).
	Bioxyde, SnO^2,		

La couleur du précipité donné par l'acide sulfhydrique va nous servir pour distinguer ces divers sulfures.

a. Le précipité est noir; or ou platine. On ajoute à la liqueur primitive, celle qui n'a subi aucune opération que d'être acidulée par l'acide chlorhydrique, du sulfate de protoxyde de fer et l'on chauffe; ce réactif décompose le sel d'or en mettant le métal en liberté sous la forme d'une poudre violette très divisée; il est sans action sur les sels de platine.

b. Le précipité est orangé; — c'est de l'antimoine.

c. Le précipité est brun marron; — c'est du protoxyde d'étain.

d. Le précipité est jaune sale et insoluble dans l'ammoniaque; — c'est du bioxyde d'étain.

e. Le précipité est jaune clair et soluble dans l'ammoniaque; — c'est de l'arsenic.

Pour distinguer l'acide arsénieux de l'acide arsénique, on a recours à la liqueur primitive que l'on neutralise très exactement par l'ammoniaque, puis on y ajoute du nitrate d'argent. Un précipité rouge brique très soluble dans les acides et dans l'ammoniaque indique que l'arsenic était au maximum d'oxydation. Un précipité blanc jaunâtre d'arsénite d'argent fait reconnaître qu'il se trouvait à l'état d'acide arsénieux.

46. 2° *Le sulfure métallique est insoluble dans les sulfures alcalins* (3). — Le métal est l'un des suivants :

(1) Si le sulfure alcalin contient excès de soufre; s'il est pur, le protoxyde d'étain restera à l'état de sulfure insoluble et l'on retrouvera l'étain avec les métaux dont le sulfure ne se dissout pas dans les sulfures alcalins.

(2) Parmi les matières rares, on trouverait dans ce groupe : l'iridium, le vanadium, le molybdène, le tungstène, le tellure, le rhodium, que l'acide sulfhydrique précipite lentement et d'une manière incomplète, en donnant des sulfures solubles dans les sulfures alcalins.

(3) Les sulfures de potassium et de sodium dissolvent en très petite quan-

Bismuth,	Cadmium,
Cuivre,	Mercure (HgO) [1].

a. Le précipité est jaune; — c'est du cadmium.

b. Le précipité est noir; — si la liqueur primitive étendue d'eau donne un abondant précipité blanc, on est en présence du bismuth; — si l'eau est sans action, on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque; elle donnera une magnifique dissolution bleue dans les sels de cuivre, un précipité blanc, de sel d'oxyde ammonio-mercurique [$3\,HgO,(AzH^3)^2Hg$], dans les sels de protoxyde de mercure.

B. — *L'hydrogène sulfuré ne précipite pas la liqueur primitive.*

47. Nous sommes en présence de métaux dont les sulfures sont solubles dans les acides étendus ou même dans l'eau; on neutralise la liqueur primitive par l'ammoniaque, et, que cette base donne ou non un précipité, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; on peut avoir :

Un précipité,
Pas de précipité.

48. 1° *Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité.* — Le métal est un de ceux dont les sulfures, solubles dans les acides étendus, sont insolubles dans l'eau, c'est-à-dire :

Aluminium,	Nickel,
Chrome,	Manganèse,
Fer,	Uranium,
Glucinium,	Zinc,
Cobalt,	Indium.

tité le sulfure de mercure, qui est complètement insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce dernier dissout un peu le sulfure de cuivre et en quantité assez notable le sulfure de cadmium; il y a donc lieu d'employer un sulfure alcalin plutôt qu'un autre, selon qu'on soupçonne tel ou tel métal dans la liqueur.

(1) Les métaux rares qui appartiennent à ce groupe sont : le palladium et le ruthénium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque peut agir ici de deux manières très différentes, par son acide ou par sa base. S'il agit par son ammoniaque, il se produit une effervescence d'acide sulfhydrique, et le produit que l'on obtient est un oxyde; après avoir été lavé, il se dissout dans les acides sans le moindre dégagement d'hydrogène sulfuré.

S'il agit par son acide, il n'y a aucune effervescence, et le précipité qui est un sulfure se dissout dans les acides avec dégagement d'acide sulfhydrique.

Il est facile de séparer immédiatement les métaux qui donnent un précipité d'oxyde de ceux qui donnent un sulfure. Pour cela, après s'être assuré que le sulfhydrate d'ammoniaque précipite, on reprend la liqueur primitive acide et l'on y ajoute un sel ammoniacal, puis de l'ammoniaque (le sel ammoniacal, ordinairement du chlorhydrate, ayant pour objet d'empêcher l'ammoniaque de précipiter certains des métaux qui, par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent un précipité de sulfure). On obtient alors :

Un précipité d'oxyde,
ou Pas de précipité.

49. a. *L'ammoniaque donne un précipité qui est un oxyde.* — Le métal est alors l'un de ceux-ci :

Chrome,	Glucinium,
Aluminium,	Fer (Fe^2O^3) [1].

Le précipité est couleur de rouille; — c'est du fer (Fe^2O^3).

Le précipité est violet ou vert; c'est du chrome.

Le précipité est blanc; — on ajoute à la liqueur du carbonate d'ammoniaque. Si le précipité qui se forme est soluble dans un excès de réactif, on est en présence du glucinium; on a affaire à de l'aluminium s'il y est insoluble.

(1) C'est dans ce précipité que l'on retrouve la plupart des bases rares, en particulier : la zircone, la thorite, les métaux de la cérite et de l'yttria, le niobium et le tantale.

50. b. *L'ammoniaque ne donne pas de précipité.* — On ajoute alors à la liqueur du sulfhydrate d'ammoniaque, afin de profiter de la couleur du sulfure métallique pour distinguer l'un de l'autre les différents métaux qui constituent ce groupe et qui sont :

Fer (FeO),	Nickel,
Manganèse,	Cobalt,
Uranium { U^2O^3 / UO	Zinc,
	Indium.

Le précipité formé est blanc; — zinc ou indium. On ajoute à la liqueur primitive de l'ammoniaque : si le précipité qu'elle donne est soluble dans un excès de réactif, on est en présence du zinc; on a de l'indium si le précipité d'oxyde y est insoluble.

Le précipité est brun rouge foncé; — uranium (U^2O^3).

Le précipité est rosé, couleur de chair; — manganèse.

Le précipité est noir; — fer, nickel, cobalt, uranium (UO). On dissout ce précipité à chaud dans l'acide azotique, le fer et l'uranium se peroxydent, puis on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur. Si elle donne un précipité rouille, on a du fer; — un précipité jaune d'uranate d'ammoniaque, on a de l'uranium; — un précipité soluble dans un excès de réactif : nickel ou cobalt. On a recours pour distinguer ces deux derniers à de la potasse qui donne dans la liqueur primitive, avec le nickel, un précipité vert pomme gélatineux insoluble dans un excès de réactif, et avec le cobalt un précipité blanc ou bleu grisâtre insoluble dans un excès de précipitant.

51. 2° *Le sulfhydrate d'ammoniaque ne donne pas de précipité.* — Nous sommes en présence des métaux dont le sulfure est soluble dans l'eau : ce sont les métaux alcalins et alcalino-terreux, et nous nous servirons pour les séparer de la propriété qu'ont les uns de former des carbonates neutres insolubles dans l'eau, tandis que pour les autres ces carbonates sont solubles. Lors donc qu'on s'est assuré que le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipite pas, on ajoute à la liqueur primitive un excès de carbonate de potasse et

l'on porte à l'ébullition, le précipité de carbonate insoluble n'apparaissant souvent que sous l'influence d'une élévation de température ; on peut avoir :

Un précipité,
Pas de précipité.

52. a. *Le carbonate de potasse donne un précipité.* — Les métaux auxquels on a affaire sont :

Baryum,	Calcium,
Strontium,	Magnésium.

On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, puis on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque. Si l'on est en présence de la magnésie, comme son carbonate est soluble dans le carbonate d'ammoniaque, il ne se précipitera plus, même à chaud; au contraire, les trois autres métaux précipitent et, pour les distinguer, on s'appuie sur l'inégale insolubilité des sulfates de baryte, de strontiane et de chaux. A la liqueur primitive neutre on ajoute du sulfate de chaux et l'on chauffe: dans un sel de chaux il ne se produit rien ; dans les sels de baryte et de strontiane il se forme un précipité blanc. Reste à distinguer la baryte de la strontiane; pour cela on ajoute à la liqueur primitive une dissolution de sulfate de strontiane et l'on chauffe : les sels de baryte donnent un précipité blanc de sulfate, tandis que ceux de strontiane ne donnent rien. Du reste, il suffit pour distinguer ces deux métaux de plonger dans la flamme bleue d'un brûleur de Bunsen un fil de platine ou de fer trempé dans la liqueur analysée ; le sel de strontiane colorera la flamme en rouge foncé, celui de baryte lui communiquera une teinte verte absolument différente.

53. b. *Le carbonate de potasse ne donne aucun précipité.* — Nous sommes en présence des métaux alcalins :

Potassium,	Rubidium,
Sodium,	Césium,
Lithium,	Ammonium.

ANALYSE QUALITATIVE D'UNE LIQUEU

Recherch

- On rend la liqueur acide par l'acide
  - Un précipité blanc.
    - Soluble dans l'eau bouillante. ..... **PLOMB.**
    - Insoluble dans l'eau bouillante.
      - Soluble dans $(AzH^4)^2O$. ..... **ARGENT.**
      - Insoluble dans AzH^4O.
        - Noirci par $(AzH^4)^2O$. **MERCURE.** (Hg^2O).
        - Inattaqué par $(AzH^4)^2O$. **THALLIUM.**
  - Pas
    - On fait passer dans la liqueur
      - Un précipité.
        On le traite par le sulfhydrate d'ammoniaque, il y est :
        - Soluble.
          - Noir. Le SO^2, FeO donne
            - un précipité. ..... **OR.**
            - pas de précipité. ..... **PLATINE.**
          - Orangé et volatil. ..... **ANTIMOINE.**
          - Brun marron et fixe. ..... **ÉTAIN** (SnO).
          - Jaune sale Insoluble dans $(AzH^4)^2O$. ..... **ÉTAIN** (SnO^2).
          - Jaune clair soluble dans $(AzH^4)^2O$. Le Ag^2O, Az^2O^5 donne un précipité
            - rouge brique. **ARSENIC** (As^2O^5).
            - jaune. **ARSENIC** (As^2O^3).
        - Insoluble.
          - Jaune..... **CADMIUM.**
          - Noir. L'eau donne
            - un précipité. ..... **BISMUTH.**
            - pas de précipité. $(AzH^4)^2O$ donne
              - une liqueur bleue. **CUIVRE.**
              - un précipité blanc. **MERCURE** (HgO).
      - On ajoute
        - Un
          On ajoute à la liqueur puis $(AzH^4)^2O$.
          - Un précipité.
            - Rouille.. .... **FER** (Fe^2O^3).
            - Violet ou vert. **CHROME.**
            - Blanc. On ajoute à la liqueur primitive un excès de $CO^2(AzH^4)^2O$. Le précipité formé est
              - soluble dans un excès de réactif. **GLUCINIUM.**
              - insoluble. **ALUMINIUM.**

RENFERMANT EN DISSOLUTION UN SEUL SEL MÉTALLIQUE.

de la base.

chlorhydrique, celui-ci donne :

de précipité.
un courant d'acide sulfhydrique, on obtient :

Pas de précipité.
à la liqueur neutralisée du sulfhydrate d'ammoniaque et on a :

précipité.
primitive du AzH^4Cl,
et on a :

Pas de précipité.
On ajoute à la liqueur du sulfhydrate d'ammoniaque, on a un précipité :

Noir. On le dissout dans Az^2O^5,H^2O, puis on ajoute $(AzH^4)^2O$ en excès qui donne
- un précipité roulille. ..... FER (Fe^2O^3).
- un précipité jaune. ..... URANIUM (UO).
- rien. On ajoute K^2O,HO qui donne un précipité
  - vert..... NICKEL.
  - bleu..... COBALT.

Blanc. La liqueur primitive donne par $(AzH^4)^2O$ un précipité
- soluble dans un excès de $(AzH^4)^2O$. ..... ZINC.
- insoluble dans un excès de $(AzH^4)^2O$. ..... INDIUM.

Rosé couleur de chair. MANGANÈSE.

Brun rouge..... URANIUM (U^2O^3).

Pas de précipité.
On ajoute à la liqueur primitive du carbonate de potasse, et on a :

Un précipité.
On le redissout dans HCl et on ajoute un excès de $CO^2,(AzH^4)^2O$, on a :

Pas de précipité..... MAGNÉSIUM.

Un précipité. On ajoute à la liqueur primitive du SO^3,CaO, on a
- rien..... CALCIUM.
- un précipité. On ajoute à la liqueur primitive du SO^3,SrO, on a
  - rien. STRONTIUM.
  - un précipité. BARYUM.

Pas de précipité.
On chauffe la liqueur avec de la potasse, on obtient :

Un dégagement de $(AzH^4)^2O$. ..... AMMONIUM.

Rien. On ajoute du $PtCl^4$, et on reprend par l'alcool ; il reste
- rien ; la liqueur colore la flamme en
  - rouge. ..... LITHIUM.
  - jaune. ..... SODIUM.
- un résidu ; la liqueur colore la flamme en
  - violet. ... POTASSIUM.
  - distingués au spectroscope. RUBIDIUM. CÉSIUM.

On place dans un tube d'essai un petit morceau de potasse avec un peu de la liqueur à essayer, à l'entrée du tube on dispose une bande de papier de tournesol rouge mouillé et l'on chauffe. Si l'on a là un sel ammoniacal, la potasse chasse l'ammoniaque et le papier réactif bleuit; dans le cas contraire, on est en présence d'une base fixe. On concentre alors la liqueur et on lui ajoute du chlorure de platine en excès; on évapore à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool.

Si tout se dissout, on a du sodium ou du lithium, et la liqueur primitive essayée dans la flamme, comme il a été dit pour le strontium, colore la flamme en rouge carmin dans le cas de la lithine, en jaune dans celui de la soude.

S'il reste un résidu insoluble, c'est un chloroplatinate de potasse, de rubidium ou de césium. Ces deux derniers ne se distinguent sûrement qu'à l'aide du spectroscope, et quant aux sels de potasse ils colorent la flamme en violet.

54. Lorsqu'on est arrivé à découvrir que la liqueur analysée contient à l'état de base tel ou tel métal, on ne doit pas se contenter de cette simple indication; il faut alors reprendre la liqueur soumise à l'analyse et constater qu'elle présente bien tous les caractères principaux du métal que l'on y soupçonne; ce n'est que lorsque tous ces caractères auront été vérifiés avec soin, que l'on pourra avec certitude affirmer la présence dans la liqueur d'un métal déterminé. Il est donc nécessaire d'indiquer les principales réactions qu'il y a lieu d'effectuer comme caractéristiques de chaque métal en particulier (voy. nos 130 à 175).

55. La méthode d'analyse qui vient d'être exposée peut être facilement résumée en le tableau précédent, facile à consulter au moment où l'on se trouve embarrassé dans la suite des opérations.

II. — Détermination de la nature des bases contenues dans un mélange d'un nombre quelconque de sels minéraux solubles dans l'eau.

56. La recherche des bases contenues dans une même dissolution est plus délicate que lorsqu'on n'a à s'occuper que d'un métal unique. Il peut arriver en effet que lorsqu'un métal se trouve dans la liqueur en quantité très faible relativement aux autres, il disparaisse par entraînement; un réactif qui, sans précipiter ce métal, en précipite un autre, peut produire un précipité qui entraîne avec lui le métal en question et le fasse entièrement disparaître de la liqueur où il aurait dû rester. La base considérée devient ainsi précipitable, en apparence, par un réactif qui en réalité est sans action sur elle, et elle peut échapper à l'analyse, se trouvant réunie à un précipité qui ne la retient que d'une manière tout à fait accidentelle, et dans lequel on ne songe pas à aller la chercher. La disparition complète du métal ne s'effectue cependant que lorsqu'il se trouve en proportion extrêmement faible; en général il en reste assez dans la liqueur pour qu'on puisse facilement l'y découvrir. Nous signalerons, à l'occasion, les métaux qui peuvent être retenus de cette manière par divers précipités.

57. La méthode qui nous a servi à reconnaître la nature de la base d'un sel unique va s'appliquer encore, mais il y aura lieu de prendre certaines précautions destinées à séparer les différents métaux les uns des autres et à les isoler dans une liqueur ou dans un précipité.

Nous commencerons donc par ajouter à une liqueur de concentration moyenne (4 à 5 grammes de mélange dans 100 grammes d'eau) de l'acide chlorhydrique, de manière à rendre la liqueur acide, et à précipiter en même temps les métaux dont le chlorure est insoluble ou peu soluble dans l'eau. Si la première goutte d'acide ne donne pas de précipité, on se borne à rendre la liqueur franchement acide au tournesol, afin d'éviter un excès

d'acide qui pourrait nuire plus tard, lors de la formation des sulfures; si elle donne au contraire un précipité blanc, on ajoute de l'acide chlorhydrique goutte à goutte, jusqu'à ce que la précipitation soit terminée et que l'acide soit en léger excès. On filtre en recueillant à la fois le précipité formé et la liqueur filtrée, puis on lave quelque temps le précipité à l'eau froide et l'on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée. Le précipité, toujours blanc, est formé par les chlorures de l'un des métaux suivants :

Plomb,	**Argent,**
Mercure (Hg^2O),	**Thallium.**

Les sels de protoxyde de mercure (Hg^2O) et d'argent sont complètement précipités, mais les eaux de lavage entraînent toujours une partie des chlorures de thallium et de plomb qui sont seulement peu solubles dans l'eau; on doit donc s'attendre à trouver ces deux métaux, à la fois dans le précipité par l'acide chlorhydrique, et dans la liqueur séparée par filtration de ce précipité.

58. *Examen du précipité de chlorure.* — On traite le précipité par un excès d'eau bouillante, tout le chlorure de plomb se dissout avec une très faible quantité de chlorure de thallium; on filtre la liqueur, le mercure, l'argent et la plus grande partie du thallium restent sur le filtre. Dans la liqueur filtrée on recherche le plomb par ses réactifs ordinaires : on ajoute, pa exemple, un peu d'acide sulfurique qui précipite entièrement le plomb s'il s'en trouve, et dans la liqueur séparée du sulfate de plomb insoluble on doit rechercher le thallium avec l'iodure de potassium, par exemple, qui donnera un précipité jaune d'iodure de thallium.

Le résidu insoluble resté sur le filtre est arrosé d'ammoniaque faible, qui dissout entièrement le chlorure d'argent et des traces seulement de protochlorure de thallium; tout l'argent passe donc dans la liqueur ammoniacale, et c'est sur elle que l'on devra chercher à constater les caractères particuliers de l'argent : ainsi elle devra, si elle renferme de l'argent, donner un précipité

blanc quand on la neutralisera par l'acide chlorhydrique. Enfin, le précipité insoluble dans l'ammoniaque contient le mercure et le thallium, et, s'il renferme du mercure, il est devenu noir au contact de la liqueur ammoniacale. On introduit ce précipité dans un petit ballon et on le chauffe avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, qui dissout seulement le protochlorure de thallium ; en filtrant la liqueur qui renferme le thallium on la sépare du mercure qui reste sur le filtre. Le précipité de protochlorure de mercure, dissous dans l'eau régale, présente les caractères des sels de mercure, et l'insolubilité du chlorure avertit que ce métal était sous la forme de sel au minimum d'oxydation.

59. La liqueur qui a été séparée du précipité de chlorures, ou qui n'a donné par l'acide chlorhydrique aucun précipité, est alors soumise à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique afin de précipiter tous les métaux dont le sulfure est insoluble dans les acides étendus. On fait passer le courant jusqu'à ce que la liqueur sente très fortement l'acide sulfhydrique, même après qu'on a cessé d'y faire arriver ce gaz ; alors seulement on est assuré que la précipitation est complète. D'autre part, il faut éviter que la liqueur ne soit très fortement acide, car la formation de certains sulfures serait alors difficile. Cela arrive, par exemple, avec le plomb : il se forme un composé de chlorure et de sulfure de plomb, jaune et parfois rouge, soluble, au moins en partie, dans l'acide chlorhydrique, et difficile à décomposer dans la liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, ce qui peut entraîner des erreurs.

Quand la liqueur est saturée d'acide sulfhydrique, on la filtre pour séparer le précipité qu'on lave avec soin en ne recueillant que la première eau de lavage ; les autres étendraient inutilement la liqueur filtrée, puisque les sulfures qui restent sur le filtre sont insolubles dans l'eau.

60. *Examen du précipité par l'acide sulfhydrique.* — Examinons tout d'abord ce précipité. Sa couleur ne peut rien nous apprendre, puisque l'on peut être en présence d'un mélange de plusieurs sulfures différemment colorés ; mais nous allons les

séparer, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, en sulfures solubles et sulfures insolubles dans ce réactif.

On perce à l'aide d'un agitateur le filtre qui renferme les sulfures, on place la douille de l'entonnoir dans le col d'un petit ballon, puis, avec un mince filet d'eau lancé fortement au moyen d'une pissette (fig. 3 et fig. 4), on fait tomber le précipité dans le ballon; s'il a fallu beaucoup d'eau pour le détacher entièrement du filtre, on laisse déposer quelques instants, puis on décante une partie de cette eau, et l'on introduit dans le ballon

Fig. 3.

Fig. 4.

du sulfhydrate d'ammoniaque en excès. On chauffe quelque temps pour élever la température vers 60 degrés et l'on maintient un quart d'heure environ le précipité en digestion avec le sulfure alcalin, puis on filtre pendant que la liqueur est encore chaude : la liqueur jaune qui passe contient les métaux dont les sulfures sont des sulfacides, les autres sulfures restent sur le filtre.

61. 1° *Sulfures solubles dans les sulfures alcalins.* — On ajoute à la liqueur jaune précédente de l'acide chlorhydrique; celui-ci décompose le sulfure alcalin avec dégagement d'acide sulfhydrique, et ordinairement dépose du soufre qui provient de ce que le sulfhydrate d'ammoniaque dont on se sert est un polysulfure. Les sulfures métalliques qui étaient dissous se précipitent, et l'on cesse d'ajouter l'acide chlorhydrique dès que le dégagement d'acide sulfhydrique a cessé, c'est-à-dire aussitôt

que le sulfhydrate d'ammoniaque est entièrement décomposé; on filtre de manière à se débarrasser de la liqueur qui renferme du chlorhydrate d'ammoniaque et on lave sur le filtre les sulfures précipités. On les fait alors tomber dans un petit ballon, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et l'on fait bouillir; les sulfures d'antimoine et d'étain se dissolvent, ceux d'arsenic, d'or et de platine restent inattaqués et on les sépare par le filtre.

62. Il est assez difficile de séparer dans la liqueur l'antimoine de l'étain s'ils s'y trouvent tous les deux. Pour le faire, on peut neutraliser cette liqueur par l'ammoniaque, de manière à précipiter les deux oxydes qu'on lave et que l'on sèche. On chauffe alors la matière sèche dans un tube de verre : si une partie de la substance se volatilise, c'est un oxyde d'antimoine, les oxydes d'étain étant absolument fixes; mais cela ne fournit qu'une indication peu nette, et le procédé le plus sûr est le suivant : On chauffe le mélange des deux oxydes avec un grand excès d'hydrate de soude pur dans un creuset d'argent, et l'on maintient quelque temps la masse en fusion afin de bien assurer la dissolution des oxydes. On laisse refroidir le creuset, on le met dans un verre d'eau de manière à en bien détacher la matière qu'on laisse quelque temps digérer avec l'eau froide; le stannate de soude est entièrement dissous par l'eau, l'antimoniate de soude qui y est fort peu soluble reste. On le sépare complètement en ajoutant à la liqueur le tiers environ de son volume d'alcool concentré. On laisse le tout déposer quelque temps, l'antimoniate de soude se sépare, tandis que le stannate de soude demeure tout entier dans la liqueur. On distingue ainsi très bien les deux métaux l'un de l'autre, lors même qu'ils se trouvent en proportions très inégales.

63. Le précipité insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant renferme l'arsenic, l'or et le platine; on ajoute sur le filtre même de l'ammoniaque qui dissout seulement le sulfure d'arsenic, et l'on recherche ce métal

dans la liqueur qui filtre. On lave avec le plus grand soin le précipité qui reste et qui peut contenir des sulfures d'or et de platine, puis on le fait bouillir avec de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau ; les sulfures se décomposent. Or, toutes les fois que l'on attaque ainsi un sulfure par l'acide azotique, il se produit du soufre mou qui enveloppe le sulfure non attaqué, de sorte qu'il faut prolonger quelque temps l'ébullition si l'on veut être certain de dissoudre tout ce qui est soluble. Le sulfure de platine se dissout complètement dans l'acide azotique ; le sulfure d'or est détruit lui aussi, mais il donne comme résidu de l'or métallique. On filtre donc encore une fois la liqueur dans laquelle on recherche le platine à l'aide de ses réactifs ordinaires ; l'or reste sur le filtre à l'état d'or métallique, soluble seulement dans l'eau régale. On comprend maintenant pourquoi il fallait avec grand soin enlever au précipité de sulfures les moindres traces de chlorure, qui auraient fourni, avec l'acide nitrique, de l'eau régale dans laquelle l'or aurait pu disparaître entièrement et passer inaperçu.

64. 2° *Sulfures insolubles dans les sulfures alcalins.* — Ce sont les sulfures de cadmium, de bismuth, de cuivre, de mercure (HgO) et de plomb, ce dernier se retrouvant ici à cause de la solubilité de son chlorure dans l'eau froide, qui n'a pas permis de le retenir tout entier dans le précipité fourni tout d'abord par l'acide chlorhydrique.

Après avoir bien lavé le précipité pour le débarrasser entièrement du sulfhydrate d'ammoniaque, on le traite dans un ballon par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant. Les sulfures de plomb, de cadmium, de bismuth se dissolvent, ceux de mercure et de cuivre restent insolubles et on les sépare par filtration (1). L'action de l'acide chlorhydrique est

(1) Quand le précipité s'est produit dans une liqueur renfermant des nitrates, il faut le laver avec un soin extrême pour éviter qu'il ne retienne même des traces d'acide azotique : celui-ci, au contact de l'acide chlorhydrique, donnerait de l'eau régale qui dissoudrait très facilement les sulfures de mercure et de cuivre ; aussi trouve-t-on fréquemment une petite quantité de ces deux métaux, de cuivre surtout, dans la liqueur provenant du traitement par l'acide chlorhydrique.

terminée quand il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique en quantité appréciable au papier d'acétate de plomb.

65. On fait bouillir la liqueur chlorhydrique de manière à chasser la majeure partie de l'acide en excès, puis on lui ajoute de l'acide sulfurique goutte à goutte : le plomb se précipite ; on le sépare par le filtre et l'on ajoute à la liqueur restante un grand excès d'ammoniaque qui précipite à la fois les oxydes de bismuth et de cadmium, mais qui redissout ce dernier seulement. Une nouvelle filtration sépare donc le bismuth qui reste sur le filtre, du cadmium qui passe dans la liqueur.

66. Le bismuth a pu entraîner un peu de plomb avec lui, le sulfate de plomb n'étant pas insoluble dans les liqueurs qui contiennent de l'acide chlorhydrique ou des chlorures. Pour constater que le précipité qui reste insoluble dans l'ammoniaque contient bien du bismuth, on le dissout dans l'acide nitrique, on évapore presque à sec, puis on reprend par une petite quantité d'eau fortement acidulée par l'acide azotique : la liqueur que l'on obtient ainsi donne, quand on y ajoute de l'eau, un précipité blanc si elle renferme du bismuth.

67. Les sulfures de cuivre et de mercure restés insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu sont dissous dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, puis on ajoute un excès d'ammoniaque à la liqueur que l'on obtient : tout le cuivre se dissout en donnant une magnifique dissolution bleue ; en filtrant on le sépare du mercure qui reste insoluble sous la forme d'un précipité blanc constitué par un sel d'oxyde ammonio-mercurique [$3HgO,(AzH^3)^2Hg$] qui, lorsqu'on le calcine, abandonne des globules de mercure faciles à reconnaître.

68. 3° *Métaux dont les sulfures, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans les acides étendus.* — Revenons à la liqueur séparée par filtration du précipité donné par l'acide sulfhydrique. On

fait bouillir cette liqueur pour la débarrasser complètement de l'hydrogène sulfuré qu'elle contient, puis on y ajoute du *chlorhydrate d'ammoniaque* et de l'*ammoniaque* en excès, de manière à précipiter les sesquioxydes et eux seuls. Il faut faire bouillir la liqueur afin de chasser l'excès d'ammoniaque, car celle-ci dissoudrait une portion de l'oxyde de chrome qui peut se trouver dans le précipité ; la liqueur est alors colorée en rouge, mais par l'ébullition prolongée elle devient tout à fait incolore, l'oxyde de chrome dissous se déposant entièrement. Si l'ammoniaque a donné un précipité, on le sépare par le filtre et on le lave bien ; il peut contenir les oxydes de fer (Fe^2O^3), de chrome, d'aluminium, de glucinium, puis les bases rares : la zircone, la thorine, ainsi que les métaux de la cérite et ceux de l'yttria.

69. On introduit ce précipité dans un verre avec une dissolution de potasse caustique qui dissoudra les oxydes de chrome, d'aluminium et de glucinium, laissant insolubles le fer et les oxydes des métaux rares, puis on filtre et on porte la liqueur alcaline à l'ébullition ; le sesquioxyde de chrome, soluble à froid dans la potasse, s'en sépare complètement à chaud avec une couleur verte, et la liqueur surnageante est parfaitement incolore ; on la filtre et le sesquioxyde de chrome est ainsi séparé.

Il faut prendre garde cependant que le sesquioxyde de chrome, qui est soluble dans la potasse, perd cette propriété quand il se trouve en présence du sesquioxyde de fer qui peut le retenir complètement. Si donc on ne trouve pas de chrome dans la liqueur, mais qu'il s'y rencontre du sesquioxyde de fer en quantité notable, on fera bien de rechercher si cet oxyde ne retiendrait pas de chrome avec lui ; il suffit, pour s'en assurer, de fondre l'oxyde de fer soupçonné avec un mélange à parties égales de carbonate et d'azotate de potasse ; en reprenant par l'eau on aura, si le précipité retenait du chrome, une liqueur jaune donnant un précipité jaune avec les sels solubles de plomb.

70. La liqueur alcaline séparée du chrome contient encore de l'alumine et de la glucine (qui elles aussi peuvent être entraînées

partiellement avec le sesquioxyde de fer (1)], on la neutralise par un acide, puis on lui ajoute un grand excès de carbonate d'ammoniaque et l'on chauffe à 80 degrés environ ; les deux bases se précipitent d'abord sous l'influence du sel ammoniacal, mais s'il est en excès le précipité volumineux qui s'est formé d'abord diminue peu à peu, ce qui tient à ce que la glycine se dissout; il faut éviter un trop grand excès de carbonate d'ammoniaque qui pourrait dissoudre une petite quantité d'alumine. Enfin on filtre la liqueur qui renferme la glycine, tandis que l'alumine reste sous forme de précipité.

71. Le précipité insoluble à froid dans la potasse contient les bases rares et le sesquioxyde de fer; on le dissout dans l'acide azotique étendu, puis on ajoute à la liqueur des cristaux de sulfate de potasse jusqu'à ce qu'elle en soit complètement saturée; les métaux de la cérite, la zircone et la thorine se séparent à l'état de sulfates doubles insolubles dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, le fer et les métaux de l'yttria restent dans la liqueur que l'on filtre ; on ajoute à cette dissolution, qui est légèrement acide par l'acide nitrique et que l'on fait bouillir de manière à être bien certain qu'aucune trace de fer n'est à l'état de protoxyde, de l'acide oxalique : les métaux de l'yttria se précipitent à l'état d'oxalates insolubles, tandis que le sesquioxyde de fer reste tout entier dans la liqueur.

La séparation des bases précipitées par le sulfate de potasse, cérium, lanthane, didyme, zircone et thorine, est extrêmement difficile ; c'est une question toute spéciale à laquelle nous ne nous arrêterons pas.

72. La liqueur séparée du précipité qui renferme les sesquioxydes, ou qui n'a pas donné ce précipité sous l'influence de

(1) Si l'on veut rechercher l'alumine dans le sesquioxyde de fer, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, puis on précipite par la potasse, qui retient à l'état d'aluminate soluble une partie de l'alumine entraînée; en séparant cette liqueur et en soumettant de nouveau le sesquioxyde de fer au même traitement, on arrive à en retirer presque toute l'alumine qu'il pouvait retenir. Elle se précipite quand on neutralise la potasse par de l'acide carbonique.

l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, est additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque afin de séparer les métaux dont les sulfures, solubles dans les acides étendus, sont insolubles dans l'eau ; le précipité que l'on obtient à l'aide de ce réactif est filtré et lavé avec soin, il peut contenir les métaux suivants :

Fer (FeO),	Uranium,
Manganèse,	Zinc,
Nickel,	Indium,
Cobalt,	Thallium.

Le précipité réuni dans un petit ballon est traité à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique faible (étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau), tout se dissout, sauf un résidu noir, mélange de sulfures de cobalt et de nickel, partiellement, mais difficilement solubles. On sépare ce résidu par le filtre, on fait bouillir la liqueur pour chasser complètement l'acide sulfhydrique, et l'on y ajoute un excès de potasse caustique qui précipite tous les métaux, mais redissout les oxydes de thallium, de zinc et d'indium ; on filtre rapidement, car l'oxyde d'indium, soluble dans un excès d'alcali, se précipite bientôt de cette dissolution, et l'on neutralise par l'acide acétique la liqueur filtrée à laquelle on ajoute alors une dissolution d'iodure de potassium ; le thallium (1) se précipite à l'état d'iodure insoluble et la liqueur ne renferme plus que le zinc et l'indium ; on la neutralise par un excès d'ammoniaque qui précipite les deux oxydes, mais redissout celui de zinc qui passe dans la liqueur filtrée, tandis que l'oxyde d'indium reste insoluble sur le filtre.

73. Le précipité insoluble dans un excès de potasse est lavé pour enlever l'alcali en excès, puis redissous dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique afin de peroxyder complètement le fer et l'uranium ; on ajoute à la

(1) Nous retrouvons ici seulement le thallium, qui, à cause de la faible solubilité de son chlorure dans l'eau, a échappé en petite quantité à la précipitation par l'acide chlorhydrique ; son sulfure, soluble dans les acides étendus, se distingue nettement de celui du plomb, et le réunit aux métaux précipitables par AzH^4S seulement.

partiellement avec le sesquioxyde de fer) (1); on la neutralise par un acide, puis on lui ajoute un grand excès de carbonate d'ammoniaque et l'on chauffe à 80 degrés environ; les deux bases se précipitent d'abord sous l'influence du sel ammoniacal; mais, s'il est en excès, le précipité volumineux qui s'est formé d'abord diminue peu à peu, ce qui tient à ce que la glucine se dissout; il faut éviter un trop grand excès de carbonate d'ammoniaque qui pourrait dissoudre une petite quantité d'alumine. Enfin on filtre la liqueur qui renferme la glucine, tandis que l'alumine reste sous forme de précipité.

71. Le précipité insoluble à froid dans la potasse contient les bases rares et le sesquioxyde de fer; on le dissout dans l'acide azotique étendu, puis on ajoute à la liqueur des cristaux de sulfate de potasse jusqu'à ce qu'elle en soit complètement saturée; les métaux de la cérite, la zircone et la thorine se séparent à l'état de sulfates doubles insolubles dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, le fer et les métaux de l'yttria restent dans la liqueur que l'on filtre; on ajoute à cette dissolution, qui est légèrement acide par l'acide nitrique et que l'on fait bouillir de manière à être bien certain qu'aucune trace de fer n'est à l'état de protoxyde, de l'acide oxalique: les métaux de l'yttria se précipitent à l'état d'oxalates insolubles, tandis que le sesquioxyde de fer reste tout entier dans la liqueur.

La séparation des bases précipitées par le sulfate de potasse, cérium, lanthane, didyme, zircone et thorine, est extrêmement difficile; c'est une question toute spéciale à laquelle nous ne nous arrêterons pas.

72. La liqueur séparée du précipité qui renferme les sesquioxydes, ou qui n'a pas donné ce précipité sous l'influence de

(1) Si l'on veut rechercher l'alumine dans le sesquioxyde de fer, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, puis on précipite par la potasse, qui retient à l'état d'aluminate soluble une partie de l'alumine entraînée; en séparant cette liqueur et en soumettant de nouveau le sesquioxyde de fer au même traitement, on arrive à en retirer presque toute l'alumine qu'il pouvait retenir. Elle se précipite quand on neutralise la potasse par de l'acide carbonique.

l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, est additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque afin de séparer les métaux dont les sulfures, solubles dans les acides étendus, sont insolubles dans l'eau ; le précipité que l'on obtient à l'aide de ce réactif est filtré et lavé avec soin, il peut contenir les métaux suivants :

Fer (FeO),	Uranium,
Manganèse,	Zinc,
Nickel,	Indium,
Cobalt,	Thallium.

Le précipité réuni dans un petit ballon est traité à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique faible (étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau) ; tout se dissout, sauf un résidu noir, mélange de sulfures de cobalt et de nickel, partiellement, mais difficilement solubles. On sépare ce résidu par le filtre, on fait bouillir la liqueur pour chasser complètement l'acide sulfhydrique, et l'on y ajoute un excès de potasse caustique qui précipite tous les métaux, mais redissout les oxydes de thallium, de zinc et d'indium ; on filtre rapidement, car l'oxyde d'indium, soluble dans un excès d'alcali, se précipite bientôt de cette dissolution, et l'on neutralise par l'acide acétique la liqueur filtrée à laquelle on ajoute alors une dissolution d'iodure de potassium ; le thallium (1) se précipite à l'état d'iodure insoluble et la liqueur ne renferme plus que le zinc et l'indium ; on la neutralise par un excès d'ammoniaque qui précipite les deux oxydes, mais redissout celui de zinc qui passe dans la liqueur filtrée, tandis que l'oxyde d'indium reste insoluble sur le filtre.

73. Le précipité insoluble dans un excès de potasse est lavé pour enlever l'alcali en excès, puis redissous dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique afin de

(1) Nous retrouvons ici seulement le thallium, qui, à cause de la faible solubilité de son chlorure dans l'eau, a échappé en petite quantité à la précipitation par l'acide chlorydrique ; son sulfure, soluble dans les acides étendus, se distingue nettement de celui du plomb, et le réunit aux métaux précipitables par $(AzH^4)^2S$ seulement.

peroxyder complètement le fer et l'uranium; on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque, avec du chlorhydrate d'ammoniaque, ce dernier pour empêcher la précipitation du manganèse; le fer et l'uranium se précipitent totalement. On sépare le précipité et on le fait digérer à chaud avec un excès de carbonate d'ammoniaque qui dissout l'uranium en laissant le fer; on sépare ainsi ces deux métaux.

74. Quant à la liqueur de laquelle on a séparé l'oxyde de fer et celui d'uranium, elle ne retient plus que le manganèse et la portion de nickel et de cobalt correspondante à la quantité de leurs sulfures qui s'est dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu; on rend cette liqueur acide par l'acide acétique, puis on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque : le sulfure de manganèse qui se forme est entièrement soluble dans l'acide acétique, les sulfures de nickel et de cobalt sont au contraire complètement insolubles dans cet acide. Il n'y a donc plus qu'à filtrer et à rechercher le manganèse dans la liqueur limpide, le nickel et le cobalt dans le résidu s'il y en a un.

On voit, d'après ce qui précède, que le nickel et le cobalt se rassemblent toujours dans le même précipité, et il est en effet difficile de séparer ces deux métaux l'un de l'autre; les procédés suivants permettent cependant d'y arriver exactement :

74 (*a*). On redissout le mélange de sulfures dans l'acide nitrique ou l'eau régale, on concentre la liqueur, on la neutralise par un excès de potasse, enfin on ajoute un excès d'une solution concentrée d'azotite de potasse, et de l'acide acétique pour aciduler la liqueur; il se forme peu à peu une poudre cristalline jaune, insoluble dans les solutions un peu concentrées de sels de potasse, d'acétate en particulier; c'est un azotite double de potasse et de cobalt qui est complètement déposé au bout de vingt-quatre heures et dont la formation indique sûrement la présence du cobalt. Le sel double analogue que donne le nickel reste soluble dans l'eau; il

suffit donc de séparer le précipité jaune par le filtre et de rechercher le nickel dans la liqueur filtrée, par exemple en ajoutant de la potasse qui donnera le précipité gélatineux vert pomme d'oxyde hydraté de nickel.

74 (*b*). On peut encore distinguer les deux métaux en s'appuyant sur la propriété du nickel de se combiner facilement à l'oxyde de carbone; les sulfures étant redissous dans l'acide azotique, on évapore à sec, puis on calcine pour réduire les azotates en oxydes. On introduit alors ceux-ci dans un tube de verre étroit et on les chauffe doucement dans un courant d'hydrogène pour les amener à l'état de métal; on laisse refroidir dans l'hydrogène, puis on substitue à ce gaz un courant d'oxyde de carbone pur et sec, enfin on chauffe la partie du tube de verre la plus éloignée des métaux; si le mélange renfermait du nickel, il se déposera dans la portion chauffée un anneau métallique de nickel, provenant de la décomposition du nickel carbonyle $Ni(CO)^4$ par la chaleur, tandis que le cobalt restera dans le résidu.

75. 4° *Métaux dont les sulfures sont solubles dans l'eau.* — La liqueur séparée du précipité fourni par le sulfhydrate d'ammoniaque ne renferme plus que les métaux dont les sulfures sont solubles dans l'eau, c'est-à-dire les terres alcalines et les alcalis proprement dits; nous allons, pour les séparer, nous servir de la propriété qu'ont certains de ces métaux de donner des carbonates neutres insolubles dans l'eau.

En ajoutant à la liqueur un carbonate alcalin, on peut précipiter les carbonates de baryte, de chaux et de strontiane, mais on ne peut pas espérer précipiter d'une manière complète le carbonate de magnésie qui est soluble dans les sels ammoniacaux dont la liqueur renferme une grande quantité; il faut, si l'on veut précipiter le carbonate de magnésie avec les trois autres, se débarrasser complètement des sels ammoniacaux et, pour cela, faire bouillir la liqueur avec un excès de soude caustique jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager des vapeurs ammoniacales; en ajoutant alors du

carbonate de soude à la liqueur on précipite entièrement la chaux, la baryte, la strontiane et la magnésie, tandis que les alcalis restent en dissolution.

76. Mais l'opération qui consiste à chasser l'ammoniaque est longue, et il est plus commode de laisser la magnésie dissoute avec les alcalis; on opère alors de la manière suivante : on fait bouillir la liqueur pour chasser le sulfhydrate d'ammoniaque en excès, puis on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et un excès de carbonate neutre d'ammoniaque; on est certain alors d'empêcher la précipitation de la magnésie; car elle passe à l'état de sel double indécomposable par l'ammoniaque ou son carbonate. Il faut se servir de carbonate neutre, car s'il renfermait du bicarbonate une partie des terres qui doivent se précipiter par ce réactif resterait en dissolution, et pour être assuré de remplir cette condition de neutralité, on ajoute au carbonate d'ammoniaque que l'on emploie de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur soit fortement alcaline, l'excès d'ammoniaque étant sans inconvénients; ou porte à l'ébullition, car dans les liqueurs étendues les précipités de carbonates sont parfois longs à apparaître et l'on filtre pour séparer le précipité.

Celui-ci contient à l'état de carbonates la baryte, la chaux et la strontiane ; après l'avoir lavé on le dissout dans l'acide chlorhydrique faible, on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on fait bouillir : la baryte se sépare entièrement à l'état de sulfate insoluble en entraînant une notable proportion de sulfate de strontiane peu soluble ; il reste dans la liqueur de la strontiane et de la chaux.

77. Le mélange de sulfates de baryte et de strontiane est lavé puis mis à digérer à la température ordinaire avec une dissolution de carbonate ou de bicarbonate de potasse qu'on agite fréquemment. Au bout de douze heures le sulfate de strontiane est entièrement transformé en carbonate, le sulfate de baryte reste inattaqué ; on lave le précipité pour enlever l'excès de carbonate de potasse, puis on le traite par l'acide chlorhydrique étendu ; le sulfate de baryte

reste sur le filtre, la strontiane passe dans la liqueur, où on la recherche à l'aide de ses réactifs spéciaux.

Pour séparer la chaux de la strontiane on neutralise la liqueur qui les renferme par le carbonate d'ammoniaque, on lave le précipité, on le dissout dans l'acide azotique, puis on évapore à sec et l'on traite ce résidu par l'alcool concentré : le nitrate de chaux se dissout, celui de strontiane reste, et la filtration de la liqueur permet de séparer les deux bases.

78. Cette méthode permet de séparer les trois bases l'une de l'autre, même lorsque l'une d'elles est en quantité relativement faible, mais elle est longue ; on peut souvent opérer comme il suit :

A la dissolution chlorhydrique des trois bases, on ajoute de l'acide hydrofluosilicique qui précipite la baryte seulement, et comme ce précipité n'est qu'à peine soluble dans l'acide chlorhydrique libre on sépare la baryte par le filtre (il est bon d'opérer à chaud si la liqueur est étendue) ; à la liqueur filtrée qui peut contenir de la chaux et de la strontiane, on ajoute un carbonate alcalin qui donne un précipité qu'on redissout dans l'acide nitrique, et l'on achève comme précédemment la séparation par l'alcool.

79. Nous arrivons enfin à l'examen de la liqueur qui n'a pas précipité par le carbonate d'ammoniaque et qui ne renferme que la magnésie et les alcalis. On ajoute à cette liqueur du phosphate de soude, et l'on agite : s'il y a un précipité il est dû à la magnésie. Mais ce précipité met vingt-quatre heures à se déposer entièrement et pour éviter d'attendre pendant ce temps, si l'on est pressé, après avoir essayé l'action du phosphate de soude sur quelques gouttes de la liqueur, on ajoute à la liqueur elle-même de l'eau de baryte qui précipite la magnésie, on filtre et l'on précipite la baryte en excès par le carbonate d'ammoniaque, puis on filtre de nouveau ; on rend la liqueur acide par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, puis on calcine au rouge pour chasser complètement les sels ammoniacaux, on reprend alors par un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre qui ne dissout que le chlorure de lithium, on filtre et l'on ajoute au résidu une dissolution

de chlorure de platine; on évapore à sec puis on reprend de nouveau par de l'alcool à 50 degrés : la soude passe dans la liqueur, le potassium, le cæsium et le rubidium restent à l'état de chloroplatinates cristallisés et peu solubles ; en traitant ce précipité par l'eau bouillante, celle-ci enlève d'abord le chloroplatinate de potasse, plus soluble que ceux de rubidium et de cæsium, mais le spectroscope permet seul de distinguer sérieusement ces trois bases l'une de l'autre.

80. Il reste à chercher dans la matière soumise à l'analyse la soude et l'ammoniaque; ces deux bases ont été dans tout le cours de l'analyse introduites comme réactifs et il faut procéder pour elles à une recherche directe.

On prend une petite quantité de la liqueur primitive, on la met dans un tube avec un morceau de potasse caustique, et l'on chauffe; si la matière contenait un composé ammoniacal, il se dégage des vapeurs alcalines colorant en bleu le papier de tournesol rouge. Si la matière essayée contenait des traces de matières organiques azotées, il faudrait bien se garder d'employer la potasse ou la soude qui transformeraient en ammoniaque l'azote de la matière organique, on se sert alors de chaux vive, et l'on opère de la même façon. On peut facilement aussi distinguer si le composé ammoniacal a pour base une ammoniaque composée; il suffit pour cela d'adapter au tube ou au petit ballon dans lequel on opère, un bouchon de caoutchouc muni d'un tube de dégagement, et de recueillir dans l'acide chlorhydrique étendu le gaz qui se dégage; on évapore à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool absolu, le chlorhydrate d'ammoniaque est complètement insoluble dans ce liquide, qui dissout au contraire avec facilité les chlorures des ammoniums composés.

81. Enfin, maintenant que l'on connaît la composition de la matière analysée à part la soude, on reprend une portion de cette matière, on précipite sans employer de sel de soude tout ce qu'elle contient de métaux autres que les métaux alcalins, et l'on amène ceux-ci à l'état de chlorures que l'on évapore à sec; on ajoute du

chlorure de platine, on évapore de nouveau et l'on reprend le résidu par l'alcool qui ne peut dissoudre que le chlorure de sodium et le chlorure de platine en excès. On chasse l'alcool par la chaleur, on dissout le résidu dans l'eau, on précipite le platine par l'acide sulfhydrique, puis on filtre; on évapore doucement la liqueur filtrée, et la soude, si la matière en contenait, reste sous la forme de sel marin cristallisé en cubes faciles à distinguer.

82. Cette méthode d'analyse, applicable au cas d'un nombre quelconque de sels dissous, ne diffère, on le voit, de celle que l'on emploie dans le cas d'un sel unique, que par certaines opérations et précautions particulières, nécessaires pour séparer les différents métaux les uns des autres; elle peut se résumer tout entière dans les tableaux suivants:

DÉTERMINATION DE LA NATURE DES BASES CONTENUES DANS UN MÉLANGE D'UN NOMBRE QUELCONQUE DE SELS MINÉRAUX.

On ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique : on a

Un précipité.	Une liqueur. On y fait passer un courant d'acide sulfhydrique, on obtient :						
	Un précipité		Une liqueur. On ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque, on fait bouillir, on a :				
					Une liqueur. On ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, on a :		
	Soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	Insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	Un précipité.		Un précipité.	Un précipité.	Une liqueur.
A.	B.	C.	D.		E.	F.	G.
Plomb. Mercure (Hg^2O). Argent. Thallium.	Or. Platine. Arsenic. Antimoine. Étain.	Plomb. Cadmium. Bismuth. Mercure (HgO). Cuivre.	Aluminium. Fer (Fe^2O^3). Glycinium. Chrome. Zirconium. Thorium. Cérium, lanthane et didyme. Yttrium et erbium.		Fer (FeO). Manganèse. Nickel. Cobalt. Zinc. Uranium. Indium. Thallium.	Baryum. Strontium. Calcium.	Potassium. Sodium Lithium. Rubidium. Cæsium. Ammonium. Magnésium.

Étude du précipité fourni par l'acide chlorhydrique.

A.

- On traite le précipité par l'eau bouillante. On a :
  - Un résidu. On le traite par l'ammoniaque étendue; on a :
    - Un résidu. On le traite par l'acide azotique étendu de son volume d'eau, et l'on a :
      - Un résidu insoluble. . . . . MERCURE (Hg^2O).
      - Une liqueur. . . . . THALLIUM.
    - Une dissolution. . . . . ARGENT.
  - Une dissolution. On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'on obtient :
    - Un précipité. . . . . PLOMB.
    - Une dissolution. . . . . THALLIUM.

Étude du précipité de sulfures solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

B.

On traite le précipité par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant; on a :

- Un résidu. On le traite par l'ammoniaque; on a :
  - Un résidu. On le traite par l'acide azotique étendu de son volume d'eau et bouillant; on a :
    - Un résidu. . . . . **OR.**
    - Une liqueur. . . . . **PLATINE.**
  - Une dissolution. . . . . **ARSENIC.**
- Une dissolution. On la précipite par l'ammoniaque, et l'on calcine le précipité obtenu avec de l'hydrate de soude; on reprend par un mélange d'eau et d'alcool; on a :
  - Un résidu. . . . . **ANTIMOINE.**
  - Une liqueur. . . . . **ÉTAIN.**

Étude du précipité de sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

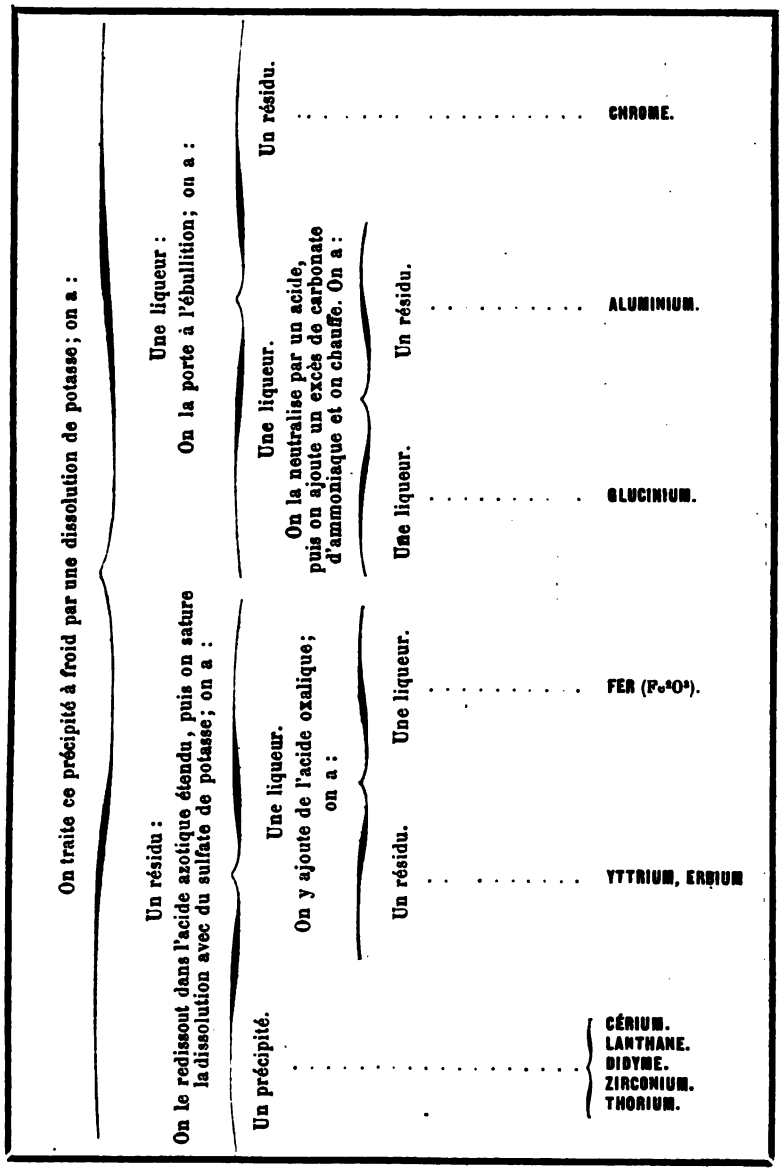
C.

On traite le précipité par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant; on a :

- Un résidu. On le dissout dans l'acide azotique, puis on ajoute un excès d'ammoniaque; on a :
  - Une dissolution. . . . . CUIVRE.
  - Un résidu. . . . . MERCURE (HgO).
- Une dissolution. On ajoute de l'acide sulfurique; on a :
  - Un résidu. . . . . PLOMB.
  - Une liqueur. On ajoute un excès d'ammoniaque, et l'on a :
    - Un résidu. . . . . BISMUTH.
    - Une liqueur. . . . . CADMIUM.

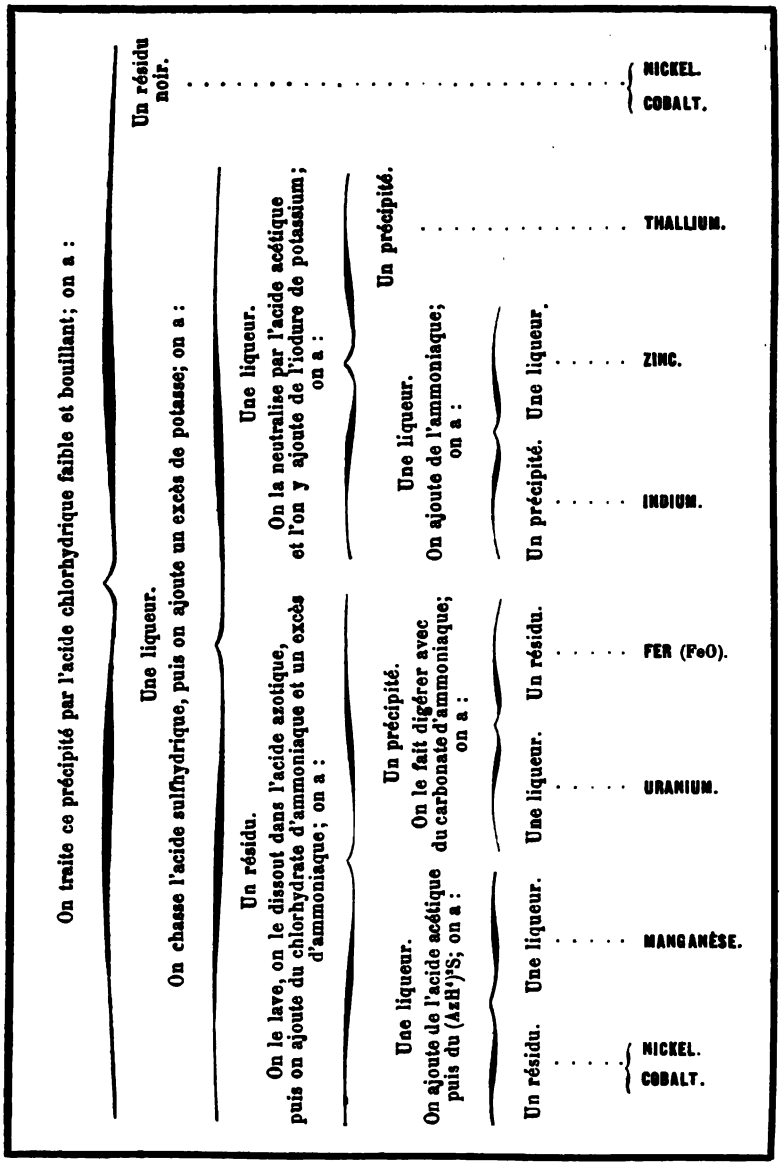
Étude du précipité donné par l'ammoniaque, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

D.



Étude du précipité donné par le sulfhydrate d'ammoniaque.

E.



Étude du précipité donné par le carbonate d'ammoniaque.

F.

On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu, puis on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on chauffe; on a :

- Une liqueur. On la précipite par le carbonate d'ammoniaque; on dissout le précipité dans l'acide azotique; on évapore à sec, et l'on reprend par l'acool; on a :
  - Une liqueur. . . . . STRONTIUM.
  - Un résidu. . . . . CALCIUM.
- Un précipité. On le fait digérer à froid avec du carbonate de potasse; on lave et l'on traite par l'acide chlorhydrique étendu; on a :
  - Une liqueur. . . . . STRONTIUM.
  - Un précipité. . . . . BARYUM.

Étude de la liqueur qui ne précipite pas le carbonate d'ammoniaque.

G.

On ajoute à la liqueur ammoniacale du phosphate de soude; on a :

- Un précipité. . . . . MAGNÉSIUM.
- Une liqueur. On y précipite la magnésie par l'eau de baryte, la baryte en excès par le carbonate d'ammoniaque; on évapore à sec en présence de HCl en excès; on chasse les sels ammoniacaux, puis on traite par un mélange d'alcool et d'éther absolus; on a :
  - Un résidu. On ajoute du chlorure de platine, on évapore à sec, puis on reprend par l'alcool; on a :
    - Un résidu. . . . RUBIDIUM. CÉSIUM.
    - Une liqueur. On le traite par une petite quantité d'eau bouillante; on a :
      - Un résidu. . . . RUBIDIUM. CÉSIUM.
      - Une liqueur. . . . POTASSIUM.
  - Une liqueur. . . . . SODIUM.
  - Une liqueur. . . . . LITHIUM.

Étude du precipité donné par le carbonate d'ammoniaque.

F.

On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu, puis on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on chauffe; on a :

- Une liqueur. On la précipite par le carbonate d'ammoniaque; on dissout le précipité dans l'acide azotique; on évapore à sec, et l'on reprend par l'alcool; on a :
  - Une liqueur. . . . . STRONTIUM.
  - Un résidu. . . . . CALCIUM.
- Un précipité. On le fait digérer à froid avec du carbonate de potasse; on lave et l'on traite par l'acide chlorhydrique étendu; on a :
  - Une liqueur. . . . . STRONTIUM.
  - Un précipité. . . . . BARYUM.

Étude de la liqueur qui ne précipite pas par le carbonate d'ammoniaque,

G.

On ajoute à la liqueur ammoniacale du phosphate de soude; on a :

- Un précipité. . . . . **MAGNÉSIUM.**
- Une liqueur.
  On y précipite la magnésie par l'eau de baryte, la baryte en excès par le carbonate d'ammoniaque; on évapore à sec en présence de HCl en excès; on chasse les sels ammoniacaux, puis on traite par un mélange d'alcool et d'éther absolus; on a :
  - Un résidu.
    On ajoute du chlorure de platine, on évapore à sec, puis on reprend par l'alcool; on a :
    - Un résidu.
      On le traite par une petite quantité d'eau bouillante; on a :
      - Un résidu. . . . **RUBIDIUM. CÆSIUM.**
      - Une liqueur. . . . **POTASSIUM.**
    - Une liqueur. . . . . **SODIUM.**
  - Une liqueur. . . . . **LITHIUM.**

CHAPITRE V

RECHERCHE DES ACIDES DANS LES SELS SOLUBLES DANS L'EAU.

I. — Détermination de la nature de l'acide d'un sel métallique dissous dans l'eau.

83. Lorsqu'on veut procéder à la recherche de l'acide d'un sel, il faut commencer par le *transformer en un sel à base alcaline;* les bases terreuses ou métalliques pourraient donner naissance à des précipités en même temps que les acides eux-mêmes, et il serait parfois très difficile de distinguer si le précipité obtenu est fourni par la base seule, par l'acide uniquement, ou par tous les deux à la fois. Les réactions, dans tous les cas, seraient beaucoup moins nettes, et il y a tout intérêt à se débarrasser préalablement des bases autres que les alcalis; c'est même par là qu'il y a lieu de commencer lorsque, après s'être assuré que la substance ne contient pas de matières organiques, on va procéder à l'analyse. On met à profit pour cela la propriété qu'ont les carbonates neutres d'être tous insolubles dans l'eau, à l'exception des carbonates alcalins. La liqueur soumise à l'analyse est introduite dans un petit ballon, puis on lui ajoute une dissolution saturée à froid de carbonate de soude; celle-ci détermine la formation d'un précipité qui est un carbonate dans le cas ordinaire, un oxyde lorsqu'on est en présence des métaux qui, comme l'aluminium ou le chrome, ne donnent pas de carbonates. On ajoute du carbonate de soude tant que le précipité se forme et l'on doit éviter d'en mettre un trop grand excès; certains carbonates métalliques se dissolvent en effet dans le carbonate de soude en dissolution moyennement concentrée, pour former des carbonates doubles, le cuivre par exemple, et l'on s'exposerait à les retrouver dans la liqueur d'où précisément on veut les éliminer. On n'ajoute donc qu'un très petit excès de carbonate de soude, puis on porte à l'ébullition de manière à précipiter complètement le carbonate insoluble et à en rendre la filtration plus facile. On jette alors le tout sur un filtre, la liqueur

claire qui passe contient à l'état de sel alcalin l'acide du sel étudié, pendant que sa base reste insoluble sur le filtre; après l'avoir lavée quelques instants à l'eau distillée, on perce le filtre, on en extrait le précipité à l'aide de la pissette, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu de manière à effectuer la recherche de la base comme il a été indiqué plus haut.

84. La liqueur filtrée contient, avec l'acide que l'on recherche, du carbonate de soude en excès; celui-ci devant gêner les réactions ultérieures en donnant naissance à des précipités de carbonates, on s'en débarrasse au moyen de l'acide acétique que l'on ajoute à la liqueur aussi longtemps qu'une effervescence se produit; on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique dissous et la liqueur est prête pour la recherche de l'acide. L'acide acétique en excès ne nuira en rien aux essais, notre but n'étant pas la détermination des acides organiques.

85. Nous pouvons maintenant nous trouver en présence d'un acide provenant de l'union d'un métalloïde avec l'oxygène, ou bien de la combinaison de ce gaz avec un métal. Ces derniers peuvent se distinguer immédiatement à l'aide de l'acide sulfhydrique. Pour cela on fait passer dans la liqueur légèrement acide un courant de ce gaz, ou bien on lui ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque. S'il se forme un précipité on est en présence d'un acide métallique; examinons le cas où il s'en produira un.

1° *L'acide sulfhydrique donne un précipité.*

86. *A*. Le précipité est noir, il est formé de sulfure de molybdène ou de tungstène soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque en excès. On rend la liqueur primitive ammoniacale, puis on y ajoute une dissolution d'un phosphate alcalin; s'il se forme un précipité jaune insoluble dans l'acide nitrique étendu, on est en présence de l'acide molybdique, et le précipité jaune est du phospho-molyb-

date d'ammoniaque; s'il ne se produit pas de précipité, on est en présence de l'acide tungstique (1).

87. *B*. Le précipité obtenu dans la liqueur acide n'est pas noir. Il peut être alors formé d'un sulfure métallique comme les sulfures d'étain, d'antimoine, d'arsenic; on avait affaire alors à un des acides arsénieux, arsénique, stannique, antimonieux ou antimonique. Le précipité peut être seulement du soufre. Dans ce dernier cas, en en chauffant un peu sur une lame de platine, il disparaît sans laisser aucun résidu en brûlant avec une flamme bleue, et dégageant l'odeur de l'acide sulfureux. Un peu d'habitude permet du reste, sans faire cet essai, de distinguer à l'aspect et à la couleur un précipité de soufre de celui qui renferme un sulfure métallique.

Si le précipité est un sulfure, on distingue l'étain, l'arsenic et l'antimoine, comme il a été dit à propos de la recherche de ces métaux (n° 44).

88. Si le précipité est formé de soufre, on est en présence d'un oxydant qui a décomposé l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre et formation d'eau; le sel étudié est alors un chromate ou un bichromate, un manganate ou un permanganate, ou un iodate. Si la liqueur, après formation du précipité de soufre, est colorée par de l'iode dont elle répand l'odeur, et si elle bleuit l'amidon, on est en présence de l'acide iodique. Il faut prendre garde ici à ne pas prolonger outre mesure le courant d'acide sulfhydrique, qui transformerait l'iode en acide iodhydrique sans action sur l'amidon, dès qu'il n'y aurait plus d'acide iodique à décomposer.

Si l'on n'aperçoit pas d'iode on reprend un peu du sel primitif non dissous, ou l'on évapore un peu de la liqueur, et l'on calcine sur une lame de platine le sel obtenu avec un mélange à parties égales de carbonate et d'azotate de potasse. On obtient avec les chromates une masse jaune qui colore l'eau en jaune; avec les

(1) Ce précipité noir peut être fourni aussi par le vanadium. On le rencontre très rarement, et un essai au chalumeau permet de le distinguer du molybdène et du tungstène.

acides du manganèse, une masse vert foncé soluble dans l'eau qu'elle colore en vert. La liqueur primitive, si elle est jaune, contient un chromate; rouge ou orangée, un bichromate; verte, un manganate; violette, un permanganate alcalin.

89. Si la portion de la liqueur sur laquelle on a essayé l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque n'a pas donné de précipité, on la rejette et l'on ajoute à une nouvelle partie de la dissolution du nitrate de baryte en excès. Si le sel de baryte formé par l'acide que l'on recherche est insoluble dans l'eau on aura un précipité; il ne se produira rien si le sel de baryte est soluble.

2° L'azotate de baryte donne un précipité.

Le précipité, s'il s'en est formé un, est séparé par le filtre et lavé, puis traité par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Deux cas peuvent alors se présenter : 1° le précipité ne se dissout pas, ou bien il laisse un résidu; 2° il se dissout intégralement en donnant une liqueur limpide.

90. *A*. Le précipité laisse un résidu insoluble : de silice gélatineuse, le sel était un silicate; de soufre, le sel était un hyposulfite. Si le résidu n'est ni de la silice ni du soufre, ce ne peut être que du sulfate ou du séléniate de baryte; on distingue ce dernier en ajoutant au précipité insoluble dans l'acide chlorhydrique quelques gouttes d'acide sulfureux qui donneraient un dépôt rouge de sélénium.

91. *B*. Le précipité est soluble entièrement dans l'acide chlorhydrique étendu : il contenait un fluorure, un borate, un sulfate, un phosphate ou un oxalate (1).

(1) Ce précipité pourrait contenir aussi les acides de la série thionique, autres que l'acide hyposulfurique.

On chauffe le précipité avec un peu d'acide sulfurique dans une petite capsule de platine, et l'on examine s'il se dégage des vapeurs et si elles corrodent le verre ; pour cela on se sert avantageusement d'un verre légèrement concave comme un verre de montre ou un fragment de ballon ou de cornue, que l'on recouvre d'un peu de cire en y traçant des traits avec une pointe. Ce verre sert à couvrir le creuset et l'on y met de l'eau de manière à mieux condenser les vapeurs d'acide fluorhydrique. S'il n'y a que faible attaque du verre et que l'on ait des doutes, il suffit de souffler sur la plaque, l'humidité se condense inégalement aux endroits attaqués et à ceux qui ne le sont pas, de manière à rendre les premiers bien visibles.

Si l'acide sulfurique ajouté au précipité donne de l'acide sulfureux, celui-ci est très facile à reconnaître à l'odeur, on est alors en présence d'un sulfite.

92. Si l'acide sulfurique ne produit pas de vapeurs, on ajoute alors à la masse un peu d'alcool que l'on enflamme. La flamme de cet alcool prend sur les bords une coloration verte tout à fait caractéristique si le précipité était un borate. L'acide borique mis en liberté par l'acide sulfurique se combine, dans ces conditions, partiellement au moins, à l'alcool et forme un éther volatil qui vient brûler dans la flamme en donnant à ses bords cette coloration verte particulière. Si l'on ne trouve ni fluor, ni sulfite, ni acide borique, le précipité est du phosphate ou de l'oxalate de baryte. Le mieux à faire est alors de reprendre la liqueur primitive et de lui ajouter une dissolution d'un sel de chaux qui, dans les deux cas, donne un précipité blanc ; on ajoute enfin de l'acide acétique qui dissout le phosphate de chaux et qui laisse l'oxalate complètement inattaqué.

93. On peut, dans le cas de l'acide phosphorique, découvrir assez facilement la variété de cet acide en ajoutant à la liqueur primitive un peu de nitrate d'argent. Un précipité jaune indique l'acide phosphorique ordinaire $Ph^2O^5,3\,H^2O$; un précipité blanc insoluble dans un excès du phosphate alcalin indique l'acide

pyrophosphorique; on a de l'acide métaphosphorique au contraire, si le précipité donné par le sel d'argent est soluble dans l'excès de phosphate alcalin.

3° *Le nitrate d'argent donne un précipité.*

94. Si par les sels de baryte la liqueur n'a donné aucun précipité, on est en présence d'un acide qui donne avec la baryte un sel soluble, et l'on a recours alors à la propriété que possèdent certains de ces acides de former avec l'oxyde d'argent un sel insoluble dans l'eau, pour les séparer en deux groupes. Après s'être assuré, sur une petite quantité de liqueur, que le nitrate de baryte ne donne aucun précipité, on ajoute une dissolution de nitrate d'argent. Trois cas peuvent se présenter : on peut obtenir un précipité soluble dans l'eau en excès, un précipité insoluble dans l'excès d'eau, et enfin aucun précipité.

95. *A*. Le précipité est soluble dans un excès d'eau : c'est du bromate d'argent, l'acide recherché est l'acide bromique.

96. *B*. Le précipité est insoluble dans l'eau : sa couleur va servir à distinguer les différents acides qui lui ont donné naissance. Il peut en effet être noir ou différemment coloré.

a. Le précipité est noir, le sel peut être alors :

Un phosphite ou un hypophosphite ;
Un sulfure, polysulfure, ou sulfhydrate de sulfure ;
Un séléniure.

On fait bouillir la dissolution du sel à reconnaître : si l'on a un des acides du phosphore, il se dégage de l'hydrogène phosphoré dont l'odeur est caractéristique, tandis qu'il reste comme résidu un phosphate facile à reconnaître.

Si la liqueur ne donne pas d'hydrogène phosphoré, on traite le précipité par l'acide chlorhydrique et l'on recueille dans l'eau le gaz qui se dégage. En ajoutant à cette eau quelques gouttes d'acide

sulfureux, on a un dépôt rouge de sélénium si le sel proposé est un séléniure. Si le dépôt rouge ne se produit pas, le gaz recueilli dans l'eau est de l'acide sulfhydrique. On ajoute alors à une fraction de la liqueur primitive du sulfate de cuivre en dissolution : il se produit un précipité noir sans dégagement d'hydrogène sulfuré dans le cas d'un sulfure simple ; avec dégagement d'hydrogène sulfuré si l'on a un sulfhydrate de sulfure ; avec dépôt de soufre dans le cas des polysulfures.

97. *b*. Le précipité donné par le nitrate d'argent n'est pas noir, le sel peut être alors :

Un chlorure ;	Un iodure ;
Un bromure ;	Un cyanure, sulfocyanure, ferrocyanure ou ferricyanure.

On traite par l'ammoniaque le précipité bien lavé : s'il se dissout immédiatement, c'est du chlorure d'argent et le sel est un chlorure ; s'il se dissout peu ou pas, on le traite par de l'acide sulfurique avec un peu de bioxyde de manganèse ; s'il se dégage des vapeurs jaunes, on avait un bromure ; s'il se produit des vapeurs violettes, c'était un iodure.

Si l'on ne reconnaît aucun de ces trois sels, on ajoute au précipité de l'acide chlorhydrique avec un morceau de zinc, il se forme de l'hydrogène qui réduit le précipité de cyanure simple ou complexe, et il se produit un dégagement d'acide sulfhydrique si l'on a un sulfocyanure, un dégagement d'acide cyanhydrique (1) si le sel était un cyanure ; dans ce dernier cas, le précipité donné par le nitrate d'argent est blanc, se colorant à l'air, s'il est formé par un ferrocyanure ; blanc inaltérable à l'air, dans le cas d'un cyanure simple, et rouge dans le cas d'un ferrocyanure.

(1) Pour reconnaître l'acide cyanhydrique, on met le sel étudié, l'acide chlorhydrique et le zinc dans un tube bouché muni d'un tube de dégagement qui se rend dans un autre tube contenant un peu d'eau distillée, et l'on chauffe le premier de manière à faire bouillir le liquide qu'il contient, l'acide cyanhydrique se condense dans l'eau. On sature cette eau par une goutte d'un alcali, et l'on ajoute un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde

4° Le nitrate d'argent ne donne pas de précipité.

98. Dans le cas enfin où la liqueur ne donne par le nitrate d'argent aucun précipité, on ne peut avoir qu'un des acides : chlorique, perchlorique, azotique, hyposulfurique.

On prend une petite quantité de sel solide et on le chauffe sur une lame de platine et au rouge avec un peu de charbon en poudre ; si l'acide est oxydant, il transformera le charbon en acide carbonique avec déflagration. Les azotates laisseront un résidu de carbonate mêlé d'oxyde, qui dissous dans l'eau bleuira le papier rouge de tournesol ; les chlorates et les perchlorates laisseront un résidu de chlorure neutre au tournesol, et il sera toujours facile de distinguer ces deux acides l'un de l'autre. En effet, en versant sur une petite quantité du sel solide un peu d'acide sulfurique concentré, les chlorates se colorent en jaune par suite de la formation d'acide hypochlorique ; les perchlorates n'éprouvent aucune coloration.

Si le sel calciné avec le charbon ne produit pas de déflagration, c'est nécessairement un hyposulfate.

99. La marche que nous avons suivie dans cette recherche des acides ne permet pas de découvrir l'acide carbonique dans le sel considéré, puisque l'on a ajouté tout d'abord du carbonate de soude en excès. La recherche de l'acide carbonique s'effectue directement sur le sel primitif ; on l'introduit dans un tube avec de l'acide chlorhydrique, et, s'il y a effervescence, on incline doucement le tube de manière à faire couler le gaz qui se produit dans

de fer (par exemple du protosulfate de fer ordinaire, qui est toujours en partie oxydé par l'air) ; il se forme un précipité de bleu de Prusse, pour peu que l'eau contienne de cyanure. Ce précipité bleu est souvent masqué, car, si l'on ajoute un excès d'alcali, ce qui est l'ordinaire, il se précipite de l'oxyde de fer dont la teinte ocreuse donne un vert sale avec le bleu ; mais, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, qui dissolvent l'oxyde de fer précipité, la teinte bleue devient bien manifeste, si la liqueur essayée contenait de l'acide cyanhydrique, même en très petite quantité.

un second tube contenant de l'eau de chaux. En agitant ce dernier on obtient un précipité blanc de carbonate de chaux si le gaz dégagé était de l'acide carbonique. Si le sel est reconnu pour être un carbonate, on ajoute à sa dissolution du sulfate de magnésie, qui donne un précipité blanc si le sel est un carbonate neutre, et qui ne précipite pas dans les bicarbonates.

Le genre du sel une fois déterminé à l'aide des réactions qui précèdent, on devra nécessairement vérifier le résultat obtenu en essayant de reproduire avec le sel toutes les réactions caractéristiques de l'acide considéré (voy. nos 175 à 206).

100. La méthode qui vient d'être exposée peut être résumée dans les tableaux qui suivent :

DÉTERMINATION DE LA NATURE D'UN SEL MÉTALLIQUE DISSOUS DANS L'EAU.

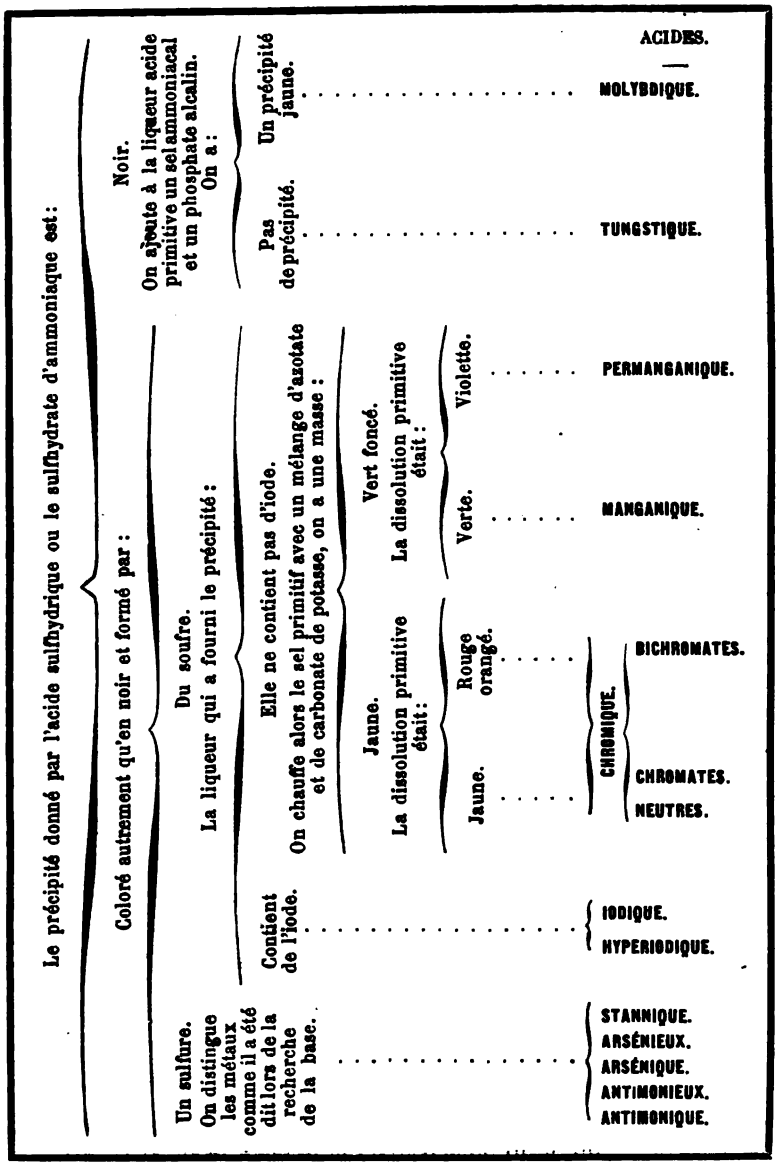
Recherche de l'acide.

On fait passer dans la liqueur acide un courant d'acide sulfhydrique; on a :

- Un précipité. . . . . A.
- Pas de précipité. On ajoute à la liqueur, débarrassée d'acide sulfhydrique, du nitrate de baryte; on obtient :
  - Un précipité. . . . . B.
  - Pas de précipité. On ajoute à la liqueur privée de baryte une dissolution de nitrate d'argent; on obtient :
    - Un précipité. . . . . C.
    - Pas de précipité. . . . . D.

Étude du précipité donné par l'acide sulfhydrique.

A.



Étude du précipité donné par le nitrate de baryte.

B.

On lave bien le précipité donné par le nitrate de baryte, puis on le traite par de l'acide chlorhydrique étendu; on obtient :

- **Une dissolution complète.** Le sel chauffé avec de l'acide sulfurique donne des vapeurs
  - **Ne corrodant pas le verre, qui sont :**
    - **Autres que l'acide sulfureux.** On chauffe le sel avec de l'acide sulfurique et de l'alcool; la flamme est :
      - **Non verte.** Le sel primitif donne avec les sels de chaux un précipité blanc
        - **Insoluble dans l'acide acétique.** ..... OXALIQUE.
        - **Soluble dans l'acide acétique.** ..... PHOSPHORIQUE.
      - **Verte.** ..... BORIQUE.
    - **De l'acide sulfureux.** ..... SULFUREUX.
  - **Corrodant le verre.** ..... FLUORHYDRIQUE.
- **Une dissolution incomplète ou nulle.** Le sel traité par un acide
  - **Est attaqué avec dépôt**
    - **De soufre.** ..... HYPOSULFUREUX.
    - **De silice en gelée.** ..... SILICIQUE.
  - **Reste inattaqué.** On le traite par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide sulfureux; on a :
    - **Pas de dépôt rouge.** ..... SULFURIQUE.
    - **Un dépôt rouge.** ..... SÉLÉNIQUE.

ACIDES.

Etude du précipité donné par le nitrate d'argent.

C.

- On traite ce précipité par un grand excès d'eau. Il y est
  - Soluble. . . . . ACIDES. BROMIQUE.
  - Insoluble. Ce précipité insoluble est coloré en
    - Autrement qu'en noir. On le traite par l'ammoniaque; il y est
      - Peu soluble ou insoluble. On le traite par SO^2 et MnO^2, on a :
        - Pas de vapeurs. Le précipité donne par le zinc et HCl un dégagement
          - De CyH. Le précipité d'argent est :
            - Rouge. . . . . FERROCYANURE.
            - Blanc.
              - Altérable à l'air. . . . . FERRICYANURE.
              - Inaltérable à l'air. . . . . CYANURE.
          - De HS. . . . . SULFOCYANURE.
        - Des vapeurs
          - Jaunes. . . . . BROMHYDRIQUE.
          - Violettes. . . . . IODHYDRIQUE.
      - Soluble. . . . . CHLORHYDRIQUE.
    - Noir. On fait bouillir la dissolution primitive; on a :
      - Rien. On traite par l'acide chlorhydrique et le zinc; le gaz qui se dégage est recueilli dans l'eau puis traité par SO^2; on a :
        - Pas de dépôt rouge. La liqueur primitive donne par le sulfate de cuivre un précipité noir
          - Sans dépôt de soufre, mais
            - Sans dégag^t de HS. . . . . SULFHYDRIQUE. SULFURE.
            - Avec dégag^t de HS. . . . . SULFHYDRIQUE. SULFHYDRATE DE SULFURE.
          - Avec dépôt de soufre. . . . . SULFHYDRIQUE. POLYSULFURE.
        - Un dépôt rouge. . . . . SÉLENHYDRIQUE.
      - Du PhH^3. . . . . PHOSPHOREUX. HYPOPHOSPHOREUX.

Étude de la liqueur qui ne précipite pas avec le nitrate d'argent.

D.

On évapore la liqueur à sec, ou on reprend le sel primitif, et l'on chauffe la masse solide avec du charbon en poudre ; on a :

- Pas de déflagration. . . . . **HYPOSULFURIQUE.**
- Une déflagration. On traite le résidu par l'eau ; on obtient une liqueur
  - Alcaline. . . . . **AZOTIQUE.**
  - Neutre. Le sel primitif donne par l'acide sulfurique concentré :
    - Aucune coloration. . . . . **PERCHLORIQUE.**
    - Une coloration jaune. . . . . **CHLORIQUE.**

ACIDES.

II. — Détermination de la nature des acides contenus dans un mélange en nombre quelconque de sels métalliques solubles dans l'eau.

101. La première opération à faire ici, est encore de se débarrasser des bases métalliques, terreuses, etc., qui viendraient troubler les réactions; on y parvient comme on l'a fait dans le cas d'un seul sel, en ajoutant à la liqueur à analyser du carbonate de soude pur en dissolution concentrée, de manière à en introduire un faible excès. On porte à l'ébullition et l'on filtre; la liqueur filtrée contient à l'état de sels alcalins les acides que renfermait la dissolution primitive; elle renferme en outre du carbonate de soude non décomposé. On le détruit par un faible excès d'acide acétique, on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique dissous; la liqueur ne contient plus alors que des sels alcalins et de l'acide acétique, conditions favorables pour l'analyse.

Les recherches nécessaires pour reconnaître les acides mélangés sont incomparablement plus délicates que lorsqu'il s'agissait de séparer les bases entre elles. Les différents réactifs ne les séparent pas en groupes nets, caractérisés par des précipités insolubles; aussi est-il bien moins facile d'appliquer une méthode systématique comme pour la détermination des bases; on peut cependant suivre une marche semblable à celle qui vient de nous servir pour un acide isolé.

1° *L'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité.*

102. On commence par faire passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique; celui-ci décompose certains acides minéraux dont il précipite le métal à l'état de sulfure; en même temps il décompose les combinaisons oxygénées de l'iode avec dépôt noir abondant d'aspect tout à fait caractéristique d'iode. Le passage prolongé de l'acide sulfhydrique transformerait ce métalloïde en

acide iodhydrique avec dépôt de soufre, et on le retrouverait plus tard sous la forme d'iodure. Le précipité que donne l'acide sulfhydrique peut donc renfermer, à part l'iode facile à reconnaître d'ailleurs avec l'empois d'amidon qu'il colore en bleu foncé, des sulfures métalliques provenant de :

Stannates,
Antimoniates et antimonites,
Arséniates et arsénites.

L'iode, s'il y en a, provient des iodates ou péri-iodates. On commence par enlever l'iode si le précipité en retient, soit en le lavant à l'alcool jusqu'à ce que celui-ci passe incolore, soit en le traitant par une faible dissolution d'acide sulfureux qui transforme l'iode en acide iodhydrique ; on lave le précipité de sulfures et on le traite par l'ammoniaque qui dissout le sulfure d'arsenic. Quant à la séparation des sulfures d'étain et d'antimoine, elle s'effectue, comme on l'a vu à propos de la recherche de ces métaux, à l'aide de la soude hydratée (n° 61).

103. Si la liqueur ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré, on la neutralise à peu près avec de l'ammoniaque, puis on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; s'il y a un précipité, il provient de :

Chromates ou bichromates,
Manganates ou permanganates.

Ces acides n'ont pas été précipités par l'acide sulfhydrique ; les manganates et les permanganates sont bien immédiatement réduits par ce réactif, avec formation de sulfure de manganèse, mais celui-ci étant soluble dans l'acide acétique reste dans la liqueur. Les chromates sont modifiés par lui et leur couleur devient verte, il se dépose un peu de soufre et la liqueur devient laiteuse, surtout si l'on élève la température, dans ce cas il se forme aussi de l'acide sulfurique; le sulfhydrate d'ammoniaque, au contraire, donne immédiatement un précipité de sulfure de manganèse, et un dépôt vert de sesquioxyde de chrome hydraté qui ne se dépose complète-

ment que si l'on chauffe légèrement la liqueur. Le précipité bien lavé est dissous dans un acide, puis on ajoute de l'ammoniaque et l'on fait bouillir; le sesquioxyde de chrome se précipite entièrement quand il ne reste plus d'ammoniaque libre, et le manganèse reste en dissolution.

Il est bon de ne faire les essais avec l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque que sur une petite quantité de la liqueur placée dans un tube bouché, afin de ne pas les introduire dans l'analyse s'ils ne donnent pas de précipité.

Si on les a introduits, il faut faire bouillir la dissolution jusqu'à en chasser complètement ces deux corps, puis filtrer pour séparer le soufre qui peut provenir de la décomposition du sulfhydrate d'ammoniaque; on ajoute alors du nitrate de baryte qui, après quelques instants d'ébullition, donne ou ne donne pas de précipité.

2° Le nitrate de baryte donne un précipité.

104. S'il en produit un, on verse de ce sel peu à peu jusqu'à ce que le précipité cesse de se former; celui-ci renferme alors tous les acides qui forment avec la baryte un sel insoluble dans l'eau; toutefois, il faut éviter l'excès de nitrate de baryte qui pourrait redissoudre une partie du précipité, le borate de baryte par exemple; ce précipité de sels de baryte est filtré, il peut renfermer :

Acides sulfurique ou sélénique,	Acides sulfureux ou sélénieux,
— silicique,	— fluorhydrique,
— hyposulfureux,	— phosphorique,
— borique,	— oxalique.

Le précipité bien lavé est traité à froid par une dissolution d'azotate d'ammoniaque qui dissout le borate de baryte, l'on filtre et on recherche l'acide borique dans la liqueur; il suffit pour cela de constater qu'elle contient de la baryte, puisque le borate de baryte seul a pu s'y dissoudre. Le résidu insoluble est alors lavé et traité

par l'acide chlorhydrique étendu qui en dissout une partie, on filtre, et l'on obtient après lavage un résidu insoluble et une liqueur.

105. Le résidu contient les sulfate, séléniate et silicate de baryte ; on le fait fondre avec du carbonate de soude, on reprend par l'eau et l'on évapore à sec la liqueur rendue acide par de l'acide nitrique ; on reprend de nouveau par l'eau, la silice, s'il y en a, reste insoluble. Quant à la dissolution, on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute du nitrate de baryte. L'acide sélénique a été réduit à l'état d'acide sélénieux, et comme le sélénite de baryte est soluble dans l'acide chlorhydrique, s'il se produit un précipité, il ne peut être dû qu'à l'acide sulfurique ; la liqueur séparée de ce précipité est additionnée d'acide sulfureux qui y donne un dépôt rouge de sélénium pour peu qu'il y ait eu de séléniate de baryte dans le résidu primitif.

106. L'acide chlorhydrique étendu a dissous les sulfite, sélénite, hyposulfite, phosphate, oxalate de baryte et le fluorure de baryum ; pour distinguer entre eux ces différents acides, il faut avoir recours au précipité primitif donné par le nitrate de baryte dans la liqueur, et le soumettre aux essais suivants.

Une partie du précipité est traitée par de l'acide sulfurique concentré et chauffée doucement. S'il se dégage des vapeurs corrodant le verre, on est certain de la présence d'un fluorure. S'il se dégage de l'acide sulfureux, on a affaire à un sulfite ou à un hyposulfite ; or, l'addition d'un acide à la liqueur soumise à l'analyse, y détermine une effervescence d'acide sulfureux et un dépôt de soufre si elle contient un hyposulfite; l'absence de soufre, malgré le dégagement d'acide sulfureux, indiquerait la présence d'un sulfite. L'acide sulfureux peut être mélangé d'acide carbonique; pour s'en assurer, on fait la réaction dans un très petit ballon muni d'un tube à dégagement, le gaz qui se dégage traverse d'abord un petit flacon laveur contenant de l'eau qui retient l'acide sulfureux, puis se rend dans de l'eau de chaux. S'il y a formation de carbonate de chaux, le précipité contenait un oxalate que

l'acide sulfurique a décomposé avec production d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Une autre partie du précipité est bouillie avec de l'acide chlorhydrique, puis traitée par l'acide sulfureux qui, si l'on est en présence d'un sélénite, donne un dépôt rouge de sélénium.

La portion du précipité qui a été chauffée avec de l'acide sulfurique ne contient plus de sulfites ni d'hyposulfites, de fluorures ni d'oxalates; on la fond avec du carbonate de soude, puis on reprend par l'eau. La liqueur rendue acide par l'acide azotique est mélangée de molybdate d'ammoniaque, qui donne avec elle, si elle contient de l'acide phosphorique, le précipité jaune caractéristique de phospho-molybdate ammoniacal.

3° *Le nitrate d'argent donne un précipité.*

107. Au point où nous en sommes arrivés, nous avons séparé un certain nombre d'acides à l'état de sels de baryte insolubles dans l'eau, et nous avons examiné ce que le précipité pouvait contenir; la liqueur filtrée renferme avec un excès de nitrate de baryte un certain nombre d'acides qui donnent avec la baryte des sels solubles dans l'eau. On ajoute à cette liqueur un excès de nitrate d'argent, les sulfures, séléniures, bromures, iodures, chlorures et cyanures se précipitent, et aussi, partiellement, les bromates, mais en lavant à l'eau bouillante, le bromate d'argent se dissout et passe dans la liqueur filtrée. Le précipité peut donc contenir à l'état de sels d'argent, des :

Sulfures,	Bromures,
Séléniures,	Iodures,
Chlorures,	Cyanures.

Si le précipité n'est pas noir, cela indique déjà qu'il ne contient ni sulfure, ni séléniure d'argent, car les autres sels d'argent qui peuvent s'y trouver sont blancs ou peu colorés.

108. On introduit ce précipité, quelle qu'en soit la couleur, dans un petit ballon muni d'un tube de dégagement, et on lui

ajoute un peu de zinc et d'acide sulfurique. L'hydrogène qui se forme réduit les sels d'argent en donnant les hydracides qui leur correspondent, et qui sont, les uns excessivement solubles dans l'eau, les autres peu solubles dans ce liquide; ces derniers se dégageront quand on élèvera la température, tandis que quelques traces des autres seront seules entraînées; on chauffe donc légèrement le ballon et l'on reçoit dans l'eau distillée les produits qui se dégagent et qui peuvent être des acides sulfhydrique, sélénhydrique et cyanhydrique. On commence par rechercher ce dernier : pour cela, on neutralise par la potasse une partie de la liqueur distillée, l'acide cyanhydrique, s'il y en a, devient cyanure de potassium; on ajoute un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer qui produit du bleu de Prusse, et enfin un peu d'acide chlorhydrique; celui-ci dissolvant le sesquioxyde de fer hydraté que l'excès de potasse avait précipité et n'agissant pas sur le bleu de Prusse, ce dernier apparaît pour peu qu'il y ait eu d'acide cyanhydrique dans la liqueur.

Après avoir constaté la présence ou l'absence de cet acide, on traite une seconde partie de la liqueur par un sel de manganèse, qui se transformera en sulfure ou en séléniure pendant que son acide sera mis en liberté; mais comme le sulfure de manganèse se dissout dans les acides les plus dilués, il se dissoudra dans ce liquide pendant que le séléniure, beaucoup moins soluble, restera, au moins en partie, précipité. Si donc le sel de manganèse donne un précipité, celui-ci trahit la présence d'un séléniure, et, dissous dans l'acide chlorhydrique, il donnera avec l'acide sulfureux un dépôt rouge de sélénium; si le sel de manganèse ne donne rien et que quelques gouttes d'azotate d'argent précipitent la liqueur en noir, ce sera l'indice de l'existence d'un sulfure.

109. Le résidu de la distillation contient, avec du sulfate de zinc, des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et de l'acide sulfurique en excès. On neutralise ce liquide, puis on y ajoute du nitrate de protoxyde de palladium qui précipite les iodures, sous la forme d'iodure de palladium brun presque noir. On filtre, on sépare avec l'acide sulfhydrique le palladium en excès, on filtre de

nouveau, et l'on fait bouillir pour chasser l'acide sulfhydrique, puis on concentre la liqueur. On la traite alors par un courant de chlore qui la colore en jaune s'il y a un bromure ; le brome ainsi mis en liberté peut être rassemblé en agitant la liqueur avec de l'éther, du chloroforme ou du sulfure de carbone qui se colorent en jaune rougeâtre en l'enlevant à l'eau.

110. Reste à rechercher les chlorures, et c'est délicat si la liqueur renfermait déjà du brome ou de l'iode. Le moyen le plus sûr consiste à évaporer le liquide à sec, à ajouter au résidu un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, puis à recueillir dans de l'eau ammoniacale les vapeurs qui se dégagent. Il se produit, s'il y a un chlorure, de l'acide chloro-chromique, CrO^2Cl^2, dont les vapeurs rouge orangé, semblables à celles du brome, sont faciles à reconnaître. Ce corps, au contact de la liqueur alcaline, donne un chlorure et un chromate ; si donc on ajoute à celle-ci un réactif de l'acide chromique, un sel de plomb par exemple, et qu'on obtienne un précipité jaune, la présence d'un chromate dans la liqueur alcaline sera la preuve de l'existence d'un chlorure dans le sel analysé, car ni les bromures ni les iodures ne produisent cette réaction.

4° Le nitrate d'argent ne donne pas de précipité.

111. La liqueur séparée du précipité donné par l'azotate d'argent peut contenir des :

Bromates,	Hypophosphites,
Chlorates et perchlorates,	Hyposulfates.

On précipite par du carbonate de potasse l'azotate de baryte et celui d'argent qu'elle contient, on filtre, puis on évapore à sec et l'on calcine au rouge le résidu mêlé de charbon pulvérisé ; les bromates, chlorates et perchlorates sont décomposés en donnant des bromures et des chlorures ; on traite par l'eau et l'on ajoute à la liqueur de l'acide nitrique juste assez pour la rendre acide, puis

du nitrate d'argent qui précipite ces derniers sels; on filtre et l'on traite le précipité de sels d'argent comme on l'a dit plus haut, pour y rechercher le chlore et le brome.

La liqueur filtrée est débarrassée de l'argent qu'elle renferme par du carbonate de potasse, filtrée de nouveau, puis évaporée à sec en présence d'un peu d'acide azotique concentré; les acides hyposulfurique et hypophosphoreux s'oxydent et se transforment en acides sulfurique et phosphorique; on reprend par l'eau aiguisée d'acide azotique et l'on ajoute du nitrate de baryte, un précipité blanc de sulfate indique que la substance primitive contenait un hyposulfate; la liqueur filtrée donne avec le molybdate d'ammoniaque un précipité de phospho-molybdate d'ammoniaque, si l'acide hypophosphoreux se trouvait au nombre des éléments de la matière soumise à l'examen.

112. Les carbonates et les azotates ajoutés dans le courant de l'analyse obligent à rechercher directement les acides carbonique et azotique dans le sel primitif. Pour l'acide carbonique, on place une petite quantité de sel solide ou de dissolution concentrée dans un petit ballon muni d'un tube de dégagement, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique; le gaz qui se dégage traverse un petit flacon laveur contenant de l'eau, pour retenir l'acide sulfureux dans le cas où il s'en produirait, puis arrive dans de l'eau de chaux. Si celle-ci donne un précipité blanc, c'est qu'il se dégage de l'acide carbonique et que la matière essayée renferme un carbonate.

113. Pour rechercher l'acide azotique, on ajoute à une petite quantité de la liqueur primitive de l'acide sulfurique concentré et, quand elle est refroidie, un cristal de sulfate de protoxyde de fer. Celui-ci prend une coloration brune d'autant plus intense que les azotates sont en plus grandes quantités dans la liqueur. On peut aussi mélanger un peu du sel considéré avec de l'acide sulfurique, placer le tout au fond d'un tube de verre, puis ajouter de la tournure de cuivre; l'acide azotique mis en liberté par l'acide sulfurique attaque le cuivre et donne des vapeurs rouges

faciles à apercevoir, même quand il n'y en a que peu, si l'on regarde le tube dans le sens de sa longueur.

Il est évident que lorsque, en opérant comme on vient de le dire, on est conduit à soupçonner la présence d'un acide déterminé dans le mélange soumis à l'analyse, on doit chercher à produire toutes les réactions caractéristiques des sels de l'acide considéré.

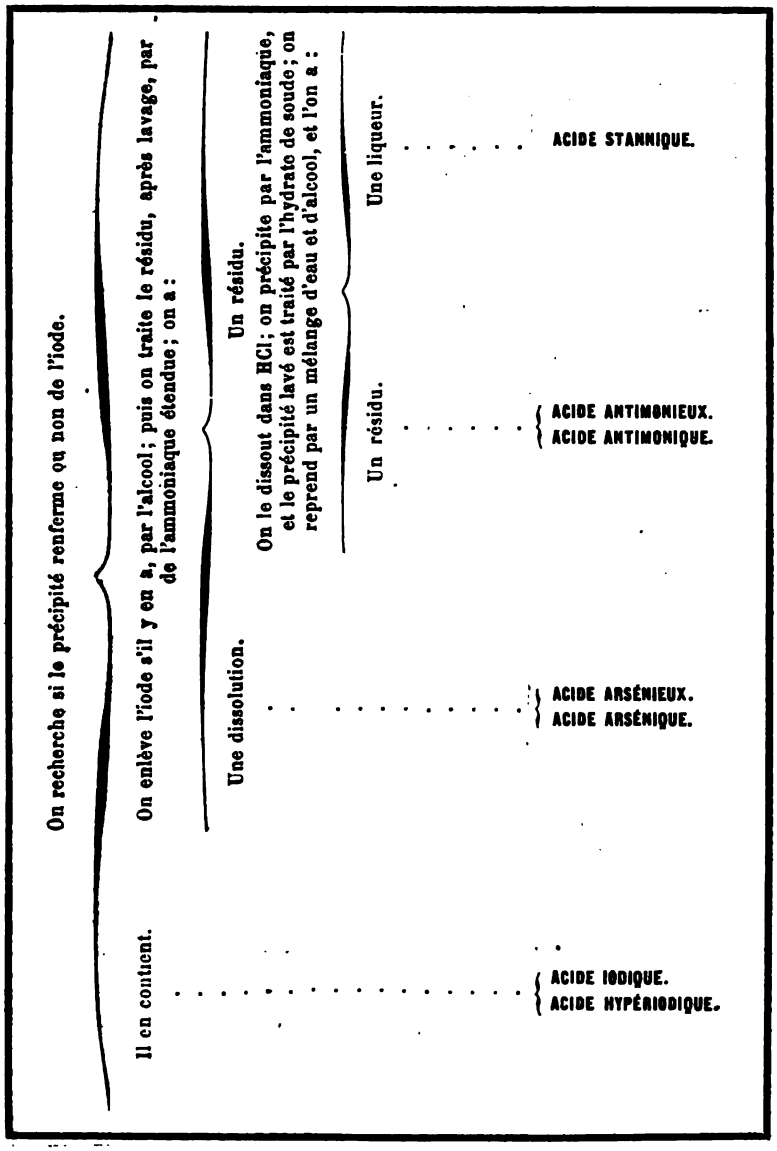
114. La méthode suivie dans la détermination des acides d'un mélange de sels peut se résumer dans les tableaux suivants :

La liqueur, ne renfermant plus que des sels alcalins et de l'acide acétique, est traitée par H^2S, qui donne :

- Un précipité. — A.
- Une liqueur filtrée. On ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à la liqueur neutralisée; on obtient :
  - Un précipité. — *Manganates. Permanganates. Chromates.*
  - Une liqueur filtrée. On ajoute à la liqueur débarrassée de $(AzH^4)^2S$ du nitrate de baryte; on a :
    - Un précipité. On le lave, on le traite par de l'azotate d'ammoniaque, et l'on a :
      - Une liqueur. — Elle ne peut contenir que de l'*acide borique*.
      - Un résidu insoluble. On le traite par HCl étendu; on a :
        - Un précipité. — B.
        - Une liqueur. — C.
    - Une liqueur filtrée. On ajoute du nitrate d'argent, et l'on a :
      - Un précipité. — D.
      - Une liqueur. — E.

Étude du précipité donné par l'acide sulfhydrique.

A.



Étude du précipité de sels de baryte insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

B.

Le précipité bien lavé est fondu avec du carbonate de soude, repris par l'eau et l'acide azotique, puis évaporé à sec ; on reprend par l'eau acidulée d'acide azotique, et l'on a :

- Un résidu (soluble dans l'acide fluorhydrique). . . . . ACIDE SILICIQUE.
- Une liqueur. On lui ajoute du nitrate de baryte, et l'on fait bouillir le précipité qu'il y produit avec de l'acide chlorhydrique ; on a :
  - Un résidu insoluble. . . . . ACIDE SULFURIQUE.
  - Une liqueur précipitant en rouge par l'acide sulfureux. . . . . ACIDE SÉLÉNIQUE.

Étude des sels de baryte solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

C.

Le précipité primitif donné par le nitrate de baryte est chauffé avec de l'acide sulfurique concentré; on observe :

- Des vapeurs d'acide fluorhydrique corrodant le verre. . . . . ACIDE FLUORHYDRIQUE.
- Un dégagement d'acide sulfureux. La liqueur primitive concentrée et traitée par HCl donne :
  - Un dépôt de soufre. . . . . ACIDE HYPOSULFUREUX.
  - Pas de dépôt de soufre. . . . . ACIDE SULFUREUX.
- Un dégagement d'acide carbonique. . . . . ACIDE OXALIQUE.
- Un résidu non volatil. On le fond avec du carbonate de soude; on le reprend par l'eau et l'acide azotique, puis on ajoute du molybdate d'ammoniaque; on a :
  - Un précipité jaune. . . . . ACIDE PHOSPHORIQUE.
  - Pas de précipité. On neutralise l'acide azotique, et l'on ajoute du SO^3 qui donne un dépôt rouge. . . . . ACIDE SÉLÉNIEUX.

Étude du précipité fourni par l'azotate d'argent.

D.

On traite le précipité par le mélange réducteur de zinc et d'acide sulfurique; on distille, et l'on a :

- Une liqueur distillée.
  - Une partie de cette liqueur donne, avec la potasse, les sels de fer et l'acide chlorhydrique, un précipité bleu. . . . . ACIDE CYANHYDRIQUE.
  - Une partie de cette liqueur donne avec les sels de manganèse :
    - Un précipité qui, dissous dans HCl, donne avec SO^2 un précipité rouge. . . . . ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE.
    - Une liqueur noircissant par les sels d'argent. . . . . ACIDE SULFHYDRIQUE.
- Une dissolution comme résidu.
  On la neutralise, puis on lui ajoute du nitrate de palladium; on a :
  - Un précipité noir. . . . . ACIDE IODHYDRIQUE.
  - Une liqueur.
    On en précipite le palladium; on la traite par le chlore et l'éther, et l'on en sépare :
    - Du brome. . . . . ACIDE BROMHYDRIQUE.
    - Une liqueur donnant, avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, de l'acide chlorochromique. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Étude de la liqueur qui ne précipite pas par l'azotate d'argent.

E.

On précipite avec le carbonate de potasse la baryte et l'argent que cette liqueur renferme, puis on évapore à sec; on reprend par l'eau aiguisée d'acide nitrique, et l'on ajoute du nitrate d'argent; on a :

- Un précipité. On le traite par le zinc et l'acide sulfurique, et l'on a :
  - Du brome. . . . . ACIDE BROMIQUE.
  - Du chlore. . . . . ACIDE CHLORIQUE. ACIDE PERCHLORIQUE.
- Une liqueur. On la débarrasse de l'argent en excès, puis on évapore à sec en présence d'acide azotique; on reprend par l'eau et le nitrate de baryte; on a :
  - Un précipité. . . . . ACIDE HYPOSULFUREUX.
  - Une liqueur dans laquelle le molybdate d'ammoniaque produit un précipité. . . . . ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

CHAPITRE VI.

RECHERCHE DE LA NATURE D'UNE SUBSTANCE OU D'UN MÉLANGE DE SUBSTANCES MINÉRALES INSOLUBLES DANS L'EAU.

115. Lorsqu'on se trouve en présence d'une matière minérale insoluble dans l'eau, les méthodes qui viennent d'être exposées ne peuvent plus servir à déterminer sa nature. En examinant l'action que les divers dissolvants exercent sur cette matière on peut obtenir déjà des indications qui peuvent être très utiles.

La matière traitée par l'eau peut subir une décomposition et donner un précipité ; cela caractérise certains sels d'étain, d'antimoine, de plomb, de bismuth et de mercure ; il peut se dégager de l'hydrogène pur ou de l'hydrogène phosphoré : le premier gaz indique la présence d'alliages contenant des métaux alcalins ou alcalino-terreux ; le second, celle des phosphures de ces mêmes métaux.

116. La substance, épuisée par l'eau pure, est traitée par l'acide chlorhydrique étendu qui peut en dissoudre une partie. La plupart des oxydes se dissolvent sans présenter quoi que ce soit de particulier ; il en est de même de quelques sels, comme certains phosphates, borates et fluorures qui se dissolvent sans décomposition et sont précipités tels, si l'on ajoute de l'ammoniaque de manière à neutraliser la liqueur. D'autres fois l'acide chlorhydrique dissout une partie de la substance mais après décomposition, et souvent avec production d'un gaz : ainsi, un dégagement d'acide carbonique doit faire soupçonner des carbonates ; de l'hydrogène indique la présence des métaux qui décomposent l'eau à froid sous l'action des acides étendus ; de l'acide sulfhydrique annonce certains sulfures ; du chlore, l'existence de suroxydes métalliques tels que le bioxyde de manganèse ; l'hydrogène phosphoré indique la présence de phosphures ; l'acide sulfureux celle d'un sulfite, et celle d'un hyposulfite au cas où la formation de cet acide s'accompagne.

d'un dépôt de soufre précipité. Enfin, certains silicates se dissolvent aussi dans l'acide chlorhydrique, mais le plus souvent en laissant un dépôt de silice insoluble.

117. Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique est bien lavé puis traité par de l'acide azotique; les oxydes métalliques s'y dissolvent sans rien présenter de remarquable; d'autres matières s'oxydant avant de se dissoudre et décomposant une partie de l'acide azotique pour s'oxyder à ses dépens, on voit apparaître des vapeurs rouges : tel est le cas des métaux dont les oxydes sont des bases et qui produisent des azotates solubles dans l'eau; tel est encore celui des métaux, comme l'étain et l'antimoine, dont les oxydes qui jouent le rôle d'acides ne se combinent pas à l'acide azotique, mais laissent un dépôt insoluble dans l'eau. Certains sulfures sont oxydés également par l'acide nitrique, et l'on trouve alors un sulfate dans la liqueur.

118. La partie inattaquée par l'acide azotique, c'est-à-dire celle qui ne se dissout pas après être restée quelques heures en contact avec cet acide à une température de 60 à 70 degrés, est soumise à l'action de l'eau régale : l'or, le platine et ses congénères s'y dissolvent en colorant la liqueur; les sulfures de quelques métaux qui ont résisté à l'action des deux acides séparés s'y dissolvent également, et leur soufre est en partie transformé en acide sulfurique que l'on retrouve dans la dissolution. S'il y a une partie inattaquable par l'eau régale, elle ne peut guère renfermer que du bore, du silicium, du carbone, du sulfate de baryte et quelques silicates des plus difficiles à décomposer; un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique attaquerait encore une partie de ce résidu, le bore et le silicium en particulier.

119. On pourrait donc traiter la matière insoluble dans l'eau successivement par différents acides, et obtenir ainsi diverses dissolutions que l'on examinerait séparément; mais outre l'embarras qui résulte de l'emploi de liqueurs fortement acides, lors-

qu'une matière saline se dissout sans décomposition dans une telle liqueur, les réactifs que l'on fait agir sur cette dissolution pour en précipiter la base peuvent précipiter le sel tout entier et causer de nombreuses erreurs : pour n'en citer qu'un exemple, les phosphate et arséniate de chaux dissous dans un acide donnent par l'ammoniaque un précipité blanc gélatineux, qui n'est autre que le sel lui-même, mais qui peut très facilement être pris pour de l'alumine par les personnes encore peu familiarisées avec les nombreuses précautions que demande toute recherche analytique. Le procédé suivant, qui laisse de côté tous ces dissolvants acides, a l'avantage d'être général, et de ne pas comporter les erreurs possibles dont il vient d'être question; il est fondé sur la propriété que possèdent les carbonates alcalins de décomposer au rouge les substances salines en s'emparant de leurs acides pour former des sels alcalins.

120. La matière insoluble dans l'eau est très finement pulvérisée, puis on en prend 3 à 4 grammes que l'on mélange intimement avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de potasse ou de soude sec et pur. Le carbonate de soude, qui fond à une température plus élevée, est préférable pour assurer la décomposition totale. On place le tout dans un petit creuset de platine muni de son couvercle, et l'on chauffe, doucement d'abord sur une lampe à gaz, puis plus fortement (au besoin en plaçant le creuset dans le petit four Leclerc et Forquignon, n° 265), de manière à fondre la masse. L'acide carbonique est chassé par les matières acides qui prennent sa place en se transformant en sels alcalins, les bases sont isolées si leur carbonate est décomposé par la chaleur rouge, elles sont carbonatées dans le cas contraire, les matières métalliques s'il y en a, restent le plus souvent inattaquées. Après la fusion on soumet la masse à l'action prolongée de l'eau bouillante, et quand le tout s'est convenablement désagrégé, que l'on n'aperçoit plus de morceaux fondus et non encore attaqués par l'eau, on sépare avec le filtre la portion soluble de celle qui ne l'est pas, on lave cette dernière à l'eau bouillante, et l'on évapore la liqueur filtrée si l'on craint d'avoir une dissolution trop étendue.

121. Le précipité bien lavé est légèrement séché de manière à le séparer facilement du filtre, ou bien on l'en détache après avoir percé le filtre à l'aide du jet d'eau distillée que l'on obtient avec une pissette, puis on le traite par l'acide chlorhydrique, en quantité aussi faible que possible, et à chaud ; dans cette liqueur on recherchera les bases qui entraient dans la substance examinée. Les matières métalliques insolubles dans l'acide chlorhydrique, s'il y en a, sont traitées par l'acide azotique ou par l'eau régale ; on évapore à sec, on reprend par l'eau acidulée et l'on continue l'analyse de la même façon qu'avec la dissolution chlorhydrique.

122. La liqueur filtrée qui, outre l'excès de carbonate alcalin, renferme les acides de la combinaison à analyser, est traitée par l'acide acétique ; lorsque tout le carbonate est décomposé, ce que l'on reconnaît à ce que l'effervescence d'acide carbonique a cessé, on porte la liqueur à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique dissous, puis on y recherche les acides comme il a été indiqué précédemment.

123. Lorsque dans la matière soumise à l'analyse on soupçonne la présence des sulfates de baryte ou de strontiane, il faut employer une quantité plus considérable de carbonate alcalin, et maintenir plus longtemps la masse en fusion, tant qu'il se produit des bulles d'acide carbonique ; d'autre part, quelques phosphates, comme ceux de chaux, de magnésie, d'alumine, ne subissent par la fusion avec les carbonates alcalins qu'une décomposition incomplète, de sorte qu'il sera toujours bon de rechercher directement l'acide phosphorique dans le précipité et dans la liqueur, à l'aide de l'acide nitrique et du molybdate d'ammoniaque.

124. Si la matière à analyser renfermait des oxydes facilement réductibles comme ceux de plomb, de bismuth, d'antimoine, ou des métaux comme l'argent qui se combinent avec le platine, la fusion avec le carbonate de soude ne doit pas s'effectuer dans un creuset de platine qui pourrait être très fortement attaqué et même percé ; on opère alors dans un petit creuset de porcelaine bien

fabriquée, c'est-à-dire dont la couverte vitreuse soit très difficilement attaquée par le carbonate alcalin en fusion, afin d'éviter l'introduction d'une certaine quantité de silice et d'alumine provenant de cette couverte, dans la matière à analyser.

125. Enfin, on devra toujours rechercher directement et comme on l'a expliqué plus haut, l'acide carbonique et l'acide nitrique dans la substance primitive, le dernier est en effet décomposé pendant la fusion avec le carbonate de soude, et quant au premier, l'addition de carbonates à la matière explique suffisamment la nécessité de faire de sa recherche l'objet d'une opération spéciale.

126. La décomposition par fusion avec du carbonate de soude est une méthode d'une application très générale; cependant il est des matières (certains fers chromés, pechblendes, aciers, quelques phosphates, etc.) que ce réactif n'attaque que lentement et d'une manière incomplète. Dans ces cas particuliers il est préférable d'effectuer l'attaque d'une manière différente.

127. 1° En fondant la matière réduite en poudre impalpable avec un mélange de potasse caustique et d'azotate de potasse. Ce mélange est un oxydant énergique capable d'attaquer et d'oxyder facilement, surtout les métaux capables de donner, comme le chrome, un acide qui, en se combinant à l'alcali qui se trouve en présence, donnera un sel soluble dans l'eau. La masse fondue, reprise par l'eau, se dissout en partie, et le résidu, quand il y en a un, est ordinairement soluble dans les acides chlorhydrique ou azotique étendus. On doit opérer dans un creuset d'argent.

128. 2° On peut aussi maintenir la matière réduite en poudre fine, en contact pendant un temps plus ou moins prolongé avec un excès de bisulfate de potasse fondu, dont on peut élever graduellement la température jusqu'au voisinage de son point de décomposition. Le bisulfate de potasse agit par son acide sulfurique qu'il cède avec facilité, et il transforme les éléments de la substance

qu'il attaque en sulfates solubles dans l'eau; il suffira donc, une fois l'attaque terminée, de reprendre par l'eau la masse refroidie.

Le bisulfate de potasse s'obtient en ajoutant à du sulfate de potasse, pur, la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, puis chauffant le mélange dans un vase de platine, jusqu'à ce que, au rouge sombre, il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique. La matière refroidie doit être enfermée dans des flacons bien secs et à fermeture hermétique, le sel étant très avide d'eau.

129. Lorsqu'on a à analyser une matière partiellement soluble dans l'eau, on l'épuise par l'eau chaude, on concentre au besoin les eaux de lavage, et l'analyse se trouve immédiatement divisée en deux parties : d'un côté une substance dissoute, de l'autre un résidu insoluble dans l'eau; nous avons vu comment il convient de traiter la question dans chacun de ces deux cas.

CHAPITRE VII

CARACTÈRES PRINCIPAUX DES DIFFÉRENTS CORPS.

I. — Caractères principaux des diverses espèces de sels.

Après avoir été conduit par l'une des méthodes précédentes à soupçonner que la substance analysée contient telles ou telles bases, tels ou tels acides, il faut s'assurer que c'est bien à ces corps que l'on a affaire; le meilleur moyen pour y parvenir est, après qu'on les a isolés dans des liqueurs différentes, de chercher à produire avec ces liqueurs toutes les réactions caractéristiques des substances que l'on croit y être. Nous allons indiquer les caractères les plus importants qui permettront de reconnaître les métaux et les métalloïdes principaux.

130. **Sels de potassium.** — Sels incolores, excepté quand l'acide qui y entre est coloré. Les sels neutres n'ont aucune action sur le papier de tournesol, à l'exception de ceux dont

les acides sont peu énergiques, comme les carbonates, et qui ramènent au bleu le papier rouge de tournesol.

Chlorure de platine. — Il donne un précipité jaune clair peu soluble de chlorure double de platine et de potassium. Dans les dissolutions étendues le précipité est lent à se former, mais alors il est plus rouge et souvent cristallin.

Acide tartrique. — Il donne dans les dissolutions concentrées un précipité blanc de tartrate acide de potasse peu soluble ; dans les liqueurs étendues, le précipité se forme lentement, mais il est plus nettement cristallin; il se forme plus vite si l'on agite la liqueur. Il est soluble dans les acides et dans les carbonates alcalins, insoluble dans l'alcool.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc, gélatineux, peu soluble d'hydrofluosilicate de potasse, tellement transparent surtout dans les liqueurs étendues qu'il est difficile de l'apercevoir; il se dépose peu à peu et l'on voit alors qu'il est moins transparent que la liqueur qui le surnage; l'acide chlorhydrique détruit sa transparence et le rend opalin.

Sulfate d'alumine. — Précipité blanc d'alun, dans les liqueurs concentrées, et formé d'octaèdres réguliers à sommets tronqués, visibles à la loupe.

Acide picrique. — Précipité jaune cristallin.

Si l'on introduit dans la flamme bleue et non éclairante d'un brûleur de Bunsen un petit faisceau de cinq à six fils fins de platine, trempés dans une dissolution d'un sel de potasse, la flamme prend une couleur violette caractéristique, et d'autant plus facile à observer que le sel dont on se sert est plus volatil. On peut aussi plonger les fils de platine dans l'eau distillée, puis dans le sel solide réduit en poudre fine, s'il n'est pas en dissolution dans l'eau.

131. **Sels de sodium.** — Sels incolores, sauf ceux dont les acides sont colorés; sans action sur le papier de tournesol pour les uns, bleuissant le papier rouge pour les autres, tels que les phosphate, borate, carbonate, sulfure, etc.; sels efflorescents.

La *soude* ne forme que très-peu de sels insolubles ou peu solubles dans l'eau, aussi le chlorure de platine, l'acide tartrique, etc.,

qui précipitent les sels de potasse, ne donnent rien dans ceux de soude.

Une dissolution d'*hyperiodate basique de potasse* donne dans les sels de soude un précipité blanc d'hyperiodate de soude presque insoluble dans l'eau froide.

Le *méta-antimoniate de potasse* donne avec les sels de soude un précipité blanc.

Les *sels de soude* colorent la flamme en jaune foncé.

132. **Sels de rubidium et de cæsium.** — Sels tout à fait analogues aux sels de potasse, donnant avec le chlorure de platine des chlorures doubles, jaunes, extrêmement peu solubles dans l'eau. Pour les distinguer sûrement il faut avoir recours au spectroscope.

133. **Sels de lithium.** — Sels incolores et pour la plupart fortement déliquescents, à l'exception du sulfate.

Potasse, soude, ammoniaque, acide tartrique, acide oxalique, chlorure de platine. — Rien.

Les *carbonates de potasse et de soude* donnent dans les liqueurs concentrées un précipité grenu de carbonate de lithine peu soluble; il faut éviter la présence de sels ammoniacaux dans la liqueur, car ils pourraient empêcher la formation de ce précipité.

Les *sels de lithine* colorent la flamme en rouge carmin foncé. Les dissolutions alcooliques des sels de lithine brûlent avec une flamme rouge carmin.

134. **Sels d'ammonium.** — Les *sels ammoniacaux* sont incolores, presque tous volatils sous l'action de la chaleur, ceux qui renferment un acide faible bleuissent la teinture rouge de tournesol; légèrement chauffés avec un alcali ils dégagent de l'ammoniaque, facilement reconnaissable à son odeur.

Le *chlorure de platine* donne un précipité tout à fait semblable à celui qu'il produit dans les sels de potasse. Ce précipité donne par la calcination du platine pur, tandis que les précipités analogues fournis par les autres métaux alcalins laissent, outre le platine, le chlorure du métal que l'on considère.

L'*acide tartrique*, le *sulfate d'alumine*, donnent dans les dissolutions concentrées des précipités cristallins de tartrate d'ammoniaque, ou d'alun ammoniacal.

Acide phospho-molybdique. — Précipité jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque soluble dans l'ammoniaque, mais insoluble dans les acides étendus.

135. **Sels de thallium.** — *Acide sulfhydrique.* — Précipité noir dans une liqueur alcaline; rien dans une liqueur neutre ou acide, ce qui le distingue du plomb.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Rien.

Acide chlorhydrique et chlorures solubles. — Précipité blanc caillebotté, excessivement peu soluble dans l'eau, même chaude.

Iodures alcalins. — Précipité jaune, insoluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune.

Une *lame de zinc* précipite le métal de ses dissolutions sous la forme de paillettes métalliques.

Les *sels* colorent la flamme en vert d'une nuance caractéristique.

136. **Sels de baryum.** — Sels incolores ou blancs. Ceux qui sont solubles sont sans action sur la teinture de tournesol, à l'exception du sulfure qui bleuit la teinture rouge.

Potasse et soude. — Dans les dissolutions concentrées, précipité blanc d'hydrate de baryte soluble quand on étend d'eau.

Ammoniaque. — Rien.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc insoluble dans les acides, et se produisant même dans les liqueurs les plus étendues. Si les liqueurs sont excessivement étendues le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps, sa formation est accélérée par une élévation de température.

Chromate et bichromate de potasse. — Précipité jaune clair de chromate de baryte soluble dans l'acide azotique.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc cristallin presque insoluble dans les acides; lent à se former dans les liqueurs éten-

dues, mais dont la production est accélérée par l'élévation de température.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc qui, dans les liqueurs très étendues, ne se produit que sous l'action de la chaleur.

Acide oxalique. — Rien.

Les *sels de baryte* colorent la flamme en jaune verdâtre, le spectre de cette flamme est caractéristique.

137. **Sels de strontium.** — *Potasse et soude.* — Précipité blanc d'hydrate de strontiane dans les liqueurs concentrées; soluble dans l'eau en excès.

Ammoniaque. — Rien.

Acide hydrofluosilicique. — Rien.

Chromate de potasse. — Rien.

L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* donnent un précipité blanc de sulfate de strontiane, un peu soluble dans l'eau. Dans les dissolutions très étendues le précipité met quelque temps à se former, et sa production est facilitée par une élévation de température.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc volumineux de carbonate de strontiane qui se rassemble peu à peu.

Acide oxalique. — Précipité blanc qui n'apparaît qu'au bout d'un peu de temps dans les dissolutions très-étendues, mais qui se produit instantanément si l'on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur.

Les *sels de strontiane* colorent la flamme en rouge, ceux qui, comme le chlorure, sont solubles dans l'alcool communiquent à la flamme cette même couleur; la présence de la soude modifie cette couleur rouge, et si la quantité en est un peu considérable, c'est la coloration jaune qui se produit seule. En regardant la flamme à travers un verre bleu la coloration due à la soude disparaît, et l'on ne voit plus que celle qui provient de la strontiane. Le même phénomène s'observe avec les sels de potasse et de lithine.

138. **Sels de calcium.** — *Potasse et soude.* — Précipité blanc d'hydrate de chaux, soluble dans de grandes quantités d'eau.

Ammoniaque, chromate de potasse, acide hydrofluosilicique. — Rien.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc d'abord très volumineux, mais qui s'agrège peu à peu, surtout sous l'influence de la chaleur. Dans les liqueurs étendues il est nécessaire de chauffer pour que le précipité de carbonate de chaux se produise.

L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* donnent un précipité blanc volumineux dans les liqueurs concentrées. Ce précipité n'apparaît que lentement dans des dissolutions peu concentrées; il ne se produit pas dans les liqueurs étendues. La dissolution de sulfate de chaux ne précipite pas les sels de chaux, ce qui est un bon moyen de les distinguer de ceux de baryte et de strontiane qui précipitent en blanc par ce réactif.

Oxalate d'ammoniaque. — Précipité blanc grenu d'oxalate de chaux; soluble dans les acides étendus, insoluble dans l'acide acétique.

Les *sels de chaux* colorent la flamme en rouge bien moins intense que ceux de lithine ou de strontiane, et un peu mélangé de jaune.

139. **Sels de magnésium.** — Sels incolores, à saveur amère et désagréable.

Potasse et soude. — Précipité blanc de magnésie hydratée, très soluble dans les sels ammoniacaux.

Carbonates de potasse et de soude. — Précipité blanc volumineux d'hydrocarbonate de magnésie, soluble dans les sels ammoniacaux.

Bicarbonates alcalins. — Rien dans les liqueurs froides; à chaud, l'acide carbonique du bicarbonate se dégage et il se forme un précipité blanc de carbonate de magnésie.

Phosphate de soude. — Précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien; insoluble dans un excès de phosphate de soude, un peu soluble dans un grand excès du sel magnésien; dans les liqueurs étendues il ne se forme rien à la température ordinaire, mais l'ébullition détermine la formation d'un précipité qui ne disparaît pas par le refroidissement; dans les dissolutions

très étendues le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps et n'est complet qu'après un repos de vingt-quatre heures. On en accélère la formation en agitant vivement la liqueur avec une baguette de verre; le sel se dépose en poudre cristalline d'abord aux points où la baguette a frotté les parois du vase.

Les *sels de magnésie* ne colorent pas la flamme dans laquelle on les introduit, lorsque l'acide qui entre dans le sel ne la colore pas lui-même.

140. **Sels de manganèse.** — 1° SELS DE PROTOXYDE. — Faiblement colorés en rose.

Potasse et soude. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde qui en présence de l'air s'oxyde très rapidement; il devient jaune, puis brun, enfin brun foncé. L'ammoniaque se comporte de même, mais elle ne donne rien si la liqueur renferme une forte proportion de sels ammoniacaux qui dissolvent le précipité que l'ammoniaque produirait.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate de protoxyde de manganèse, mélangé d'hydrate d'oxyde et qui ne se colore pas à l'air.

Acide oxalique. — Précipité blanc cristallisé, insoluble dans un excès de réactif. Il ne se produit rien dans les liqueurs étendues, à moins qu'on ne leur ajoute de l'ammoniaque.

Acide sulfhydrique. — Rien.

Sulfures alcalins. — Précipité couleur de chair, de sulfure de manganèse insoluble dans un excès de réactif, très soluble dans tous les acides étendus, même dans l'acide acétique.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc légèrement rosé, soluble dans les acides étendus.

Ferricyanure de potassium. — Précipité brun, insoluble dans les acides étendus.

141. 2° SELS DE SESQUIOXYDE. — Sels fortement colorés en brun ou en vert, ils sont très peu stables; les réducteurs, la chaleur, l'eau elle-même les décomposent.

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque* et leurs *carbonates* donnent

un précipité volumineux brun foncé d'hydrate de sesquioxyde, insoluble dans les sels ammoniacaux.

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc laiteux de soufre ; le sel devient en même temps sel de protoxyde.

Les *sulfures alcalins* donnent le même précipité couleur de chair que dans les sels de protoxyde.

Tous les *sels de manganèse*, calcinés dans une petite cuillère de platine avec un mélange oxydant d'azotate et de carbonate de potasse, forment un manganate alcalin vert qui donne une dissolution verte ; celle-ci devient rouge sous l'influence des acides étendus.

142. **Sels d'uranium.** — 1° SELS DE PROTOXYDE. — Sels verts ainsi que leurs dissolutions aqueuses, celles-ci s'oxydent à l'air en se transformant en sels de sesquioxyde.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité brun d'hydrate de protoxyde qui jaunit à l'air en se transformant en un uranate alcalin.

Acide oxalique. — Précipité vert grisâtre d'oxalate uraneux.

Sulfures alcalins. — Précipité noir.

Acide sulfhydrique. — Rien.

Ces sels réduisent les sels d'or et d'argent en s'oxydant eux-mêmes et précipitant le métal.

143. 2° SELS DE SESQUIOXYDE. — Sels jaunes avec une nuance de vert et un dichroïsme très marqué, leurs dissolutions sont jaunes.

Les *alcalis* y donnent un précipité jaune d'uranate alcalin, insoluble dans un excès de l'alcali.

Carbonates alcalins. — Précipité jaune soluble dans un excès de réactif.

Sulfures alcalins. — Précipité rouge brun, très peu soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Rien.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge brun foncé de sulfure d'uranium, insoluble dans un excès de réactif.

Bicarbonate de potasse. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

144. **Sels de fer.** — 1° Sels de protoxyde. — Blancs quand ils sont anhydres, verts ou bleuâtres quand ils sont hydratés; facilement oxydables à l'air pour se transformer en sels basiques de sesquioxyde. Réaction acide au tournesol.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité volumineux d'hydrate de protoxyde blanc verdâtre, mais qui s'oxyde rapidement en devenant d'abord hydrate vert de Fe^3O^4, puis hydrate brun de sesquioxyde ; l'ammoniaque ne précipite pas le protoxyde de fer dans une liqueur qui renferme en quantité notable des sels ammoniacaux.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc qui verdit à l'air.

Acide oxalique. — Précipité jaune, lent à se former et soluble dans l'acide chlorhydrique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui bleuit à l'air.

Ferricyanure de potassium. — Précipité bleu foncé de bleu de Prusse, insoluble dans les acides étendus.

Acide sulfhydrique. — Rien.

Sulfures alcalins. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif, très soluble dans les acides étendus, oxydable au contact de l'air en devenant rouge brun.

145. 2° Sels de sesquioxyde. — Réaction toujours acide au papier de tournesol; les dissolutions de ces sels sont jaunes, brunes ou rouges.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité brun gélatineux de sesquioxyde hydraté (rouille), insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates et bicarbonates alcalins. — Même précipité accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Acide oxalique. — Rien.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité bleu foncé de bleu de Prusse, insoluble dans les acides étendus.

Ferricyanure de potassium. — Pas de précipité, coloration brune.

Sulfocyanure de potassium. — Coloration rouge de sang, même dans les liqueurs très étendues; réaction caractéristique et la plus sensible de toutes.

Tannin et infusion de noix de galle. — Précipité noir bleuâtre, d'encre.

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc laiteux de soufre, provenant de l'oxydation du réactif par le sel de sesquioxyde qui se transforme en sel de protoxyde.

Sulfures alcalins. — Précipité noir oxydable à l'air en devenant rouge brun et insoluble dans un excès de réactif; dans les liqueurs très étendues, le précipité reste très longtemps en suspension et la liqueur est colorée en vert.

La présence de matières organiques dans la liqueur empêche toutes ces réactions, sauf celle des sulfures alcalins.

146. **Sels de nickel.** — Sels verts quand ils contiennent de l'eau, jaunes quand ils sont anhydres. Saveur sucrée, puis métallique; réaction toujours acide au papier de tournesol.

Potasse et soude. — Précipité vert-pomme gélatineux d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif, et inaltérable à l'air.

Ammoniaque. — Précipité vert soluble dans un excès de réactif en donnant une liqueur bleu violacé, d'autant plus violette que la liqueur renferme plus de sels ammoniacaux; la teinte bleue ne devient belle qu'après longue exposition à l'air.

Carbonates de potasse et de soude. — Précipité vert d'hydrocarbonate, moins foncé que le précipité donné par la potasse, insoluble dans le réactif en excès.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité vert-pomme, soluble dans un excès de réactif en donnant une liqueur bleu verdâtre.

Sulfures alcalins. — Précipité noir, peu soluble dans les acides étendus et un peu soluble dans un excès de précipitant.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc légèrement verdâtre, insoluble dans les acides étendus.

147. **Sels de cobalt.** — Sels hydratés rouges, anhydres ils sont lilas ou bleus; leurs dissolutions sont colorées, du rose fleur de pêcher au rouge grenat selon leur concentration, du rouge au bleu suivant la température.

Potasse et soude. — Précipité bleu d'oxyde hydraté, qui devient

vert ou bleu grisâtre en se suroxydant ; il est insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité bleu verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

Carbonates de potasse et de soude. — Précipité rose rouge, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité rouge, soluble dans un excès de réactif en donnant une dissolution rouge.

Phosphate de soude. — Précipité bleu de phosphate, soluble dans un excès du sel de cobalt.

Sulfures alcalins. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif, peu soluble dans les acides étendus.

Acide sulfhydrique. — Rien dans les liqueurs acides.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité vert qui devient gris, insoluble dans les acides étendus.

Ferricyanure de potassium. — Précipité brun rougeâtre foncé, insoluble dans les acides étendus.

148. **Sels de zinc.** — Sels incolores ainsi que leurs dissolutions.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc d'oxyde hydraté, soluble à froid dans un excès de réactif, et se précipitant en partie quand on fait bouillir pendant longtemps la dissolution.

Carbonates de potasse et de soude. — Précipité blanc d'hydrocarbonate, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrocarbonate, soluble dans un excès de réactif.

Cyanure de potassium. — Précipité blanc de cyanure de zinc, soluble dans l'excès du précipitant.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc gélatineux, insoluble dans les acides étendus.

Sulfures alcalins. — Précipité blanc de sulfure de zinc, insoluble dans le sulfure en excès.

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc de sulfure de zinc dans

les liqueurs acides seulement par l'acide acétique, rien s'il y a un autre acide libre dans la dissolution.

149. **Sels d'indium.** — Sels blancs dont le zinc précipite le métal sous la forme de lamelles brillantes.

Potasse, soude et ammoniaque. — Précipité blanc gélatineux semblable à l'alumine, complètement insoluble dans un excès de réactif.

Sulfures alcalins. — Précipité gélatineux jaune de sulfure d'indium, insoluble à froid dans un excès de réactif, mais soluble entièrement à chaud pour se déposer par le refroidissement.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc.

Ferricyanure de potassium. — Rien.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate.

150. **Sels d'aluminium.** — Sels incolores, sauf le chromate.

Potasse et soude. — Précipité blanc volumineux d'alumine hydratée, soluble à froid et à chaud dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même précipité, mais presque insoluble dans l'ammoniaque en excès, et d'autant moins soluble qu'il y a plus de sels étrangers dans la liqueur.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc volumineux d'hydrate d'alumine, insoluble dans un excès de réactif et s'accompagnant dans les liqueurs concentrées d'une effervescence d'acide carbonique.

Sulfates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité blanc cristallin d'alun dans les liqueurs qui ne sont pas très étendues.

Sulfures alcalins. — Précipité blanc d'alumine hydratée accompagné de la mise en liberté d'acide sulfhydrique qui se dégage avec effervescence dans les liqueurs concentrées.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui ne se forme qu'au bout de quelque temps et qui reste longtemps en suspension.

Les *sels d'alumine solubles* sont tous acides au papier de tournesol.

151. **Sels de glycinium.** — Sels incolores à saveur douce et astringente.

Potasse et soude. — Précipité blanc gélatineux d'hydrate de glycine, soluble dans un excès de réactif. Cette dissolution se trouble par l'ébullition; le chlorure d'ammonium en précipite la glycine.

Ammoniaque. — Précipité volumineux d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif, mais soluble dans le carbonate d'ammoniaque. L'acide tartrique empêche la précipitation de la glucine.

Carbonates de potasse et de soude. — Précipité blanc volumineux de carbonate, soluble dans un très grand excès de carbonate alcalin.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction, mais le précipité est soluble facilement à froid dans le carbonate en excès; il s'en sépare en partie par l'ébullition à l'état de carbonate basique.

Sulfates de potasse et d'ammoniaque. — Rien.

Sulfures alcalins. — Précipité blanc de glycine.

Acide phosphorique et phosphates alcalins. — Volumineux précipité blanc.

152. **Sels de zirconium.** — Sels incolores à saveur astringente et non métallique, moins solubles à la température de l'ébullition qu'à froid.

Potasse, soude, ammoniaque.— Précipité blanc gélatineux d'hydrate de zircone, insoluble dans un excès de réactif. L'acide tartrique empêche cette précipitation.

Carbonates alcalins. — Précipité volumineux de carbonate, un peu soluble dans l'excès du précipitant.

Sulfures alcalins. — Précipité blanc volumineux de zircone hydratée.

Sulfate de potasse. — En dissolution concentrée, il donne un précipité blanc de sulfate double de potasse et de zircone, presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides.

Acide oxalique. — Précipité volumineux d'oxalate, insoluble dans un excès du réactif, peu soluble dans les acides, ce qui distingue la zircone de l'alumine et de la glycine.

153. **Sels de cérium et des métaux de la cérite** (lanthane et didyme). — *Sulfate de potasse.* — Précipité blanc grenu de sulfate double de potasse et des métaux, complètement insoluble dans une liqueur saturée de sulfate de potasse.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc volumineux d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc peu soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique et oxalates. — Précipité blanc grenu, insoluble dans un excès de réactif et dans les acides étendus.

154. **Sels de thorium.** — *Sulfate de potasse.* — Donne un sulfate double insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse.

Potasse et soude. — Précipité gélatineux insoluble dans un excès de réactif, ce qui le distingue de l'aluminium et du glycinium.

Acide oxalique et oxalates solubles. — Précipité blanc d'oxalate, à peine soluble dans l'eau et les acides.

La volatilité du *chlorure de thorium* permet de distinguer ce métal de ceux de la cérite et de le séparer d'avec eux.

155. **Sels d'yttrium et métaux congénères.** — *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc, soluble dans le réactif en excès.

Acide oxalique. — Précipité blanc, ce qui le distingue de l'alumine et de la glycine.

Sulfate de potasse. — Donne avec ces métaux des sulfates doubles solubles dans la dissolution saturée de sulfate de potasse, ce qui les distingue des métaux de la cérite et du thorium.

156. **Sels de chrome.** — 1° Sels de protoxyde. — Sels très altérables à l'air, absorbant, comme les sels de protoxyde de fer, le bioxyde d'azote en se colorant en brun.

Potasse et soude. — Précipité brun de Cr^3O^4,HO, avec dégagement d'hydrogène.

Ammoniaque. — Précipité blanc verdâtre.

Sulfures alcalins. — Précipité noir de protosulfure.

Carbonates alcalins. — Précipité brun qui se transforme rapidement en sesquioxyde hydraté avec dégagement d'hydrogène.

Phosphate de soude. — Précipité bleu, soluble dans les acides étendus.

Ces sels sont des réducteurs énergiques, c'est ainsi qu'ils détruisent le chlorure d'or avec dégagement d'hydrogène et dépôt d'or métallique.

157. 2° Sels de sesquioxyde. — Violets et cristallisables quand ils ont été préparés à froid ; verts et incristallisables lorsqu'on les a portés à 100 degrés. Les sels verts redeviennent peu à peu violets et susceptibles de cristalliser.

Potasse et soude. — Précipité vert clair de sesquioxyde hydraté, soluble à froid dans un excès de réactif en donnant une liqueur verte. Le sesquioxyde de chrome se précipite complètement par l'ébullition de cette liqueur, ou bien quand on lui ajoute un sel ammoniacal.

Ammoniaque. — Précipité gris bleuâtre d'hydrate de sesquioxyde, soluble dans un excès de réactif en donnant une liqueur rougeâtre, de laquelle tout le sesquioxyde se précipite par l'ébullition.

Carbonates alcalins. — Précipité vert clair de sesquioxyde hydraté, soluble dans un excès de réactif, mais ne se précipitant pas par l'ébullition de la liqueur.

Sulfures alcalins. — Précipité verdâtre d'hydrate de sesquioxyde accompagné d'une effervescence d'hydrogène sulfuré.

Tous les sels de chrome chauffés dans une cuiller de platine avec un mélange oxydant de carbonate et d'azotate alcalins se transforment en chromates alcalins jaunes et faciles à reconnaître à leurs caractères distinctifs.

158. **Sels de plomb.** — Sels incolores quand leur acide n'est pas coloré ; lourds ; saveur sucrée, puis styptique.

Potasse et soude. — Précipité blanc d'oxyde hydraté soluble, surtout à chaud, dans un excès de réactif.

Ammoniaque et carbonates alcalins. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir. Quand la liqueur est fortement acide par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité rouge ou rouge brun qui finit par noircir; dans une liqueur excessivement étendue on n'a qu'une coloration brune.

Sulfures alcalins. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de plomb, soluble dans la potasse, le tartrate d'ammoniaque ammoniacal et l'acide chlorhydrique; il noircit sous l'action de l'hydrogène sulfuré. Dans les dissolutions très étendues, le précipité ne se forme que sous l'action de la chaleur.

Acide chlorhydrique et chlorures solubles. — Précipité blanc, peu soluble dans l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau bouillante qui l'abandonne en cristaux par le refroidissement. Rien dans les liqueurs très étendues.

Chromate de potasse. — Précipité jaune de chromate de plomb (jaune de chrome), insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble dans la potasse.

Iodure de potassium. — Précipité jaune, soluble surtout à chaud dans un excès de réactif. Par refroidissement, il se dépose en belles paillettes chatoyantes jaune d'or.

Le *fer*, le *zinc*, l'*étain*, placés dans une dissolution de plomb, en précipitent le métal sous forme d'une éponge formée de paillettes enchevêtrées.

159. **Sels de bismuth.** — Sels incolores. A une température donnée, l'eau les décompose en donnant un sous-sel, jusqu'à ce qu'elle ait atteint un degré d'acidité déterminé.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc d'oxyde de bismuth hydraté, insoluble dans un excès de réactif; par l'ébullition il devient jaune en perdant son eau.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate, insoluble dans l'excès du précipitant.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc, peu soluble dans les acides.

Iodure de potassium. — Précipité brun, soluble dans un excès du réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune qui, à l'inverse de celui qui donne le plomb, est soluble dans l'acide azotique étendu et insoluble dans les alcalis.

Le *zinc*, le *cuivre*, l'*étain* précipitent le bismuth de ses dissolutions même étendues, sous la forme d'une poudre noire spongieuse.

160. **Sels de mercure.** — 1° Sels de sous-oxyde, Hg^2O (Sels mercureux). — Incolores ; décomposés par l'eau avec dépôt d'un sel basique insoluble.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité noir de sous-oxyde, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate qui devient rapidement noir, et qui donne par l'ébullition du mercure métallique.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide chlorhydrique et chlorures solubles. — Précipité blanc de calomel, insoluble dans l'eau et les acides étendus ; l'ammoniaque le colore en noir.

Iodure de potassium. — Précipité jaune verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

161. 2° Sels de protoxyde, HgO (Sels mercuriques).

Potasse et soude. — Précipité jaune, insoluble dans l'excès ; avec un alcali non en excès on obtient d'abord un précipité rouge brun plus ou moins foncé de sous-sel.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'oxyde ammonio-mercurique, soluble dans un grand excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité brun de sous-sel, insoluble dans un excès de réactif qui n'en modifie pas la couleur.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate ammonio-mercurique.

Iodure de potassium. — Précipité d'abord jaune, puis rouge vif, soluble dans un excès de réactif et de sel de mercure.

Acide sulfhydrique. — Précipité d'abord blanchâtre, puis jaune rouge, et passant par toutes les teintes jusqu'à devenir noir quand l'acide sulfhydrique est en excès; peu soluble dans les acides étendus, soluble dans l'eau régale.

Sulfures alcalins. — Précipité noir de sulfure, insoluble dans un excès de réactif.

Une lame de *cuivre* plongée dans un sel de mercure se recouvre d'une couleur blanche qui devient argentée par un léger frottement, et disparaît par la chaleur qui volatilise le mercure. Tous les sels chauffés dans un tube avec du carbonate de soude et de la chaux dégagent du mercure qui se condense en gouttelettes faciles à reconnaître. Du reste, le dégagement de traces de vapeurs mercurielles peut être reconnu à l'aide d'un papier imprégné d'azotate d'argent ammoniacal ou de chlorure de platine; la vapeur de mercure le colore en noir en réduisant le métal (réactif de Merget).

162. **Sels d'argent.** — Sels incolores, mais beaucoup noircissent sous l'influence de la lumière, qui les réduit superficiellement; saveur métallique très désagréable.

Potasse et soude. — Précipité brun clair d'oxyde, insoluble dans l'excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque qui donne, elle, le même précipité soluble dans le réactif en excès.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate, insoluble dans l'excès, soluble dans l'ammoniaque.

Cyanure de potassium. — Précipité blanc de cyanure d'argent, soluble dans le cyanure alcalin, insoluble dans les acides.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité noir, insoluble dans le réactif en excès.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc caille-

botté, noircissant à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites alcalins, un peu soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique.

Iodure de potassium. — Précipité jaune clair d'iodure d'argent, presque insoluble dans l'ammoniaque et les acides étendus, soluble dans les hyposulfites et les cyanures alcalins.

Chromate de potasse. — Précipité rouge foncé, soluble dans l'ammoniaque, dans l'acide azotique étendu, et faiblement soluble dans l'eau.

163. **Sels de cuivre.** — SELS DE PROTOXYDE, CuO (SELS CUIVRIQUES). — Sels bleus, ou bleu verdâtre quand ils sont hydratés et neutres; verts, quand ils sont basiques; blancs, quelquefois bruns quand ils sont anhydres.

Potasse et soude. — Précipité bleu volumineux d'oxyde hydraté; par l'ébullition il perd son eau et devient noir.

Ammoniaque. — Précipité bleu verdâtre, très soluble dans un excès de réactif, en donnant une liqueur bleue (bleu céleste). Elle est beaucoup plus foncée que la dissolution ammoniacale d'oxyde de nickel. Bouillie avec un excès d'hydrate de potasse, cette dissolution se décolore et dépose tout son cuivre sous la forme d'oxyde noir.

Carbonates alcalins. — Précipité bleu volumineux de carbonate mélangé d'oxyde hydraté, devenant noir quand on le fait bouillir.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité vert clair, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge brun, insoluble dans les acides étendus; dans les liqueurs excessivement étendues, il ne se forme pas de précipité, mais une coloration rouge bien nette; c'est la réaction la plus sensible du cuivre.

Iodure de potassium. — Précipité blanc d'iodure cuivreux (Cu^2I^2), soluble dans un excès de précipitant. La liqueur qui surnage est colorée en brun par de l'iode mis en liberté.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Le fer poli précipite le cuivre de ses dissolutions et permet d'en reconnaître des quantités extrêmement minimes; une aiguille d'acier, par exemple, se recouvre dans toute sa partie plongée d'une gaine rouge de cuivre métallique, facile à reconnaître. Si les traces de cuivre sont à peine visibles, en trempant l'aiguille dans une solution de sel ammoniac, elle colore en vert d'une manière caractéristique la flamme dans laquelle on l'introduit.

164. **Sels de cadmium.** — Sels incolores ou blancs, à saveur métallique désagréable.

Potasse et soude. — Précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès.

Ammoniaque. — Même précipité, soluble dans l'excès.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité jaune, un peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Acide oxalique. — Précipité blanc d'oxalate de cadmium, soluble dans l'ammoniaque.

Le *zinc métallique* précipite le cadmium de ses dissolutions sous la forme de lamelles brillantes et grises.

165. **Sels de platine.** — Bioxyde. — Sels jaune rouge, décomposables par la chaleur.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité noir, soluble dans un excès de sulfure alcalin.

Potasse, ammoniaque et leurs chlorures. — Donnent avec le tétrachlorure de platine un précipité jaune de chlorure double du platine et de la base, à peine soluble dans l'eau.

Soude. — Rien.

Sulfate de protoxyde de fer. — Rien.

166. **Sels de palladium.** — Protoxyde. — Sels bruns.

Potasse. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque et carbonate d'ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès de réactif. Il se forme un sel soluble et incolore de palladiamine ($PdO,4\ AzH^3,H^2O$).

Carbonates alcalins. — Précipité brun d'hydrate de protoxyde de palladium, soluble dans un grand excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Précipité de palladium métallique dans les liqueurs qui ne contiennent ni acide azotique, ni acide chlorhydrique.

Iodure de potassium. — Précipité noir d'iodure très caractéristique et insoluble dans l'eau. Les dissolutions extrêmement étendues se colorent d'abord en rouge, mais par l'ébullition il se dépose des flocons bruns d'iodure et la liqueur devient incolore.

Cyanure de mercure. — Précipité blanc jaunâtre de cyanure, soluble dans l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique.

167. **Sels d'iridium.** — Bioxyde. — Sels rouges ou bruns.

Potasse. — Elle donne dans les solutions de tétrachlorure un précipité verdâtre de sesquichlorure d'iridium insoluble dans l'eau; il se forme en même temps de l'hypochlorite de potasse.

Ammoniaque. — Décolore la dissolution; celle-ci abandonnée à l'air perd son ammoniaque et dépose un volumineux précipité bleu indigo de bioxyde hydraté ($IrO^2,2H^2O$).

Acide formique. — Bouilli avec une liqueur neutralisée par l'acétate d'ammoniaque, il en précipite complètement le métal.

Cyanure de mercure. — Rien.

Acide sulfhydrique. — Décolore d'abord la liqueur en donnant un dépôt de soufre. Une action prolongée donne un dépôt brun de sulfure d'iridium, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Zinc. — Précipité pulvérulent noir d'iridium métallique.

168. **Sels de rhodium.** — Sesquioxyde. — Sels roses plus ou moins foncés.

Potasse et soude. — La liqueur devient jaune et il se forme un dépôt jaune de sesquioxyde de rhodium hydraté. Ce précipité se forme bien surtout à chaud. Il est soluble dans un excès de réactif; par une ébullition prolongée avec de l'alcool, il donne du rhodium métallique.

Azotates d'argent et de plomb. — Précipités roses de chlorures doubles qui ont la formule $6\,RCl, Rh^2Cl^6$. L'eau en excès les décompose.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun partiel de sulfure de rhodium.

Zinc. — Précipité noir de rhodium, soluble à chaud dans l'acide sulfurique.

Sulfate de protoxyde de fer. — Rien.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'hydrate de sesquioxyde. La liqueur surnageante est jaune, et abandonne par l'évaporation un dépôt jaune clair de chlorure ammoniacal.

169. **Sels de ruthénium.** — SESQUIOXYDE. — Le sesquichlorure dissous se décompose par la chaleur en acide chlorhydrique et oxyde brun foncé, d'une très grande puissance tinctoriale : 2 milligrammes peuvent rendre opaques 30 grammes d'eau.

Potasse. — Précipité noir de sesquioxyde. La liqueur se colore en vert.

Ammoniaque et carbonate d'ammoniaque. — Précipité incomplet d'hydrate de sesquioxyde à chaud ; rien à froid.

Acide formique. — Précipité noir de ruthénium métallique dans une liqueur neutralisée par l'acétate d'ammoniaque.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir de bisulfure (RuS^2), insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur se colore en bleu.

Un composé quelconque de ruthénium fondu avec un mélange de potasse et d'azotate de potasse, puis dissous dans l'eau, donne une solution jaune de ruthéniate de potasse. L'alcool ajouté à cette liqueur y détermine la formation d'un précipité noir de sesquioxyde.

170. **Sels d'or.** — Sels jaunes.

Potasse et soude. — Précipité brun d'oxyde, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant. Même réac-

tion avec le carbonate d'ammoniaque, et de plus effervescence d'acide carbonique.

Acide oxalique. — Réduit, surtout à chaud, l'or à l'état métallique sous la forme d'un précipité violet foncé.

Sulfate de protoxyde de fer. — Même réaction.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité noir, soluble dans un excès de sulfure alcalin.

Avec un mélange de tétrachlorure et de bichlorure d'étain, précipité rouge foncé caractéristique de pourpre de Cassius. Dans les liqueurs étendues, coloration rouge plus ou moins foncée.

171. **Sels d'étain.** — 1° Sels de protoxyde. — Sels à réaction acide, décomposables par l'eau.

Potasse et soude. — Précipité blanc d'oxyde hydraté, soluble dans un excès de réactif. Cette dissolution chauffée jusqu'à l'ébullition donne un dépôt noir ou brun noirâtre de protoxyde d'étain anhydre et souvent entièrement cristallin.

Ammoniaque. — Même précipité blanc d'oxyde hydraté, mais insoluble dans un excès de réactif; l'ébullition le transforme en oxyde olivâtre cristallisé.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans l'excès de réactif, et accompagné d'une effervescence d'acide carbonique.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité brun marron, soluble dans un excès de sulfure alcalin, soluble dans la potasse et l'acide chlorhydrique concentré.

Chlorure mercurique, $HgCl^2$. — Précipité blanc de calomel, Hg^2Cl^2; si le sel d'étain est en excès et que l'on chauffe, ce dernier lui-même est réduit à l'état de mercure métallique qui se réunit en globules quand on ajoute à la liqueur chaude de l'acide chlorhydrique.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc gélatineux se formant immédiatement.

172. 2° Sels de bioxyde. — Excepté dans les chlorures et les

bromures, le bioxyde d'étain joue le rôle d'acide et constitue des stannates.

Potasse et soudes. — Précipité blanc volumineux de bioxyde hydraté, soluble dans un excès de potasse et dans les acides.

Ammoniaque. — Même précipité, soluble dans un grand excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc volumineux formé avec effervescence d'acide carbonique, et peu soluble dans un excès de réactif.

Sulfures alcalins. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Hydrogène sulfuré. — Précipité jaune de bisulfure d'étain qui ne se produit pas immédiatement.

Chlorure d'or. — Rien quand le sel est pur.

Avec un mélange de sels de protoxyde et de bioxyde d'étain, il se produit du pourpre de Cassius insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *zinc* et le *plomb* précipitent l'étain de ses dissolutions sous la forme d'une masse spongieuse métallique.

173. **Sels d'antimoine.** — Sels décomposables par l'eau quand ils ne sont pas très fortement acides; l'acide tartrique empêche dans tous les cas cette décomposition.

Potasse et soude. — Précipité blanc volumineux et soluble dans un grand excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans l'excès.

Carbonates alcalins. — Même réaction avec un dégagement d'acide carbonique.

Hydrogène sulfuré et sulfures alcalins. — Précipité volumineux rouge orangé, soluble dans un excès de sulfure alcalin.

Chlorure d'or. — Donne avec les dissolutions d'oxyde d'antimoine, surtout quand elles sont chaudes, un dépôt d'or métallique, souvent avec sa couleur jaune.

174. Sels donnés par l'acide antimonique.

Acide sulfhydrique. — Précipité rouge orangé de sulfure d'antimoine, ne se formant que lentement.

Les *dissolutions alcalines* donnent, par les acides, un précipité blanc, soluble dans les acides étendus.

Chlorure d'or. — Rien.

Azotate d'argent. — Rien.

Iodure de potassium. — Réduit par l'acide antimonique dans les liqueurs acides; il se précipite de l'iode, et l'acide antimonique est ramené à l'état d'oxyde d'antimoine.

Les *sels d'antimoine* sont précipités de leurs dissolutions par le fer, le zinc, le cuivre, l'étain. Dans une dissolution chlorhydrique, très étendue, le cuivre se recouvre d'une couche violacée d'antimoniure de cuivre non volatil; cette réaction est sensible et commode pour reconnaître de faibles quantités d'antimoine.

II. — Réactions principales des différents genres de sels.

175. **Arsénites.** — *Azotate d'argent.* — Précipité blanc jaunâtre, soluble dans l'acide azotique étendu et l'azotate d'ammoniaque, difficilement soluble dans l'ammoniaque.

Hydrogène sulfuré. — Précipité jaune de sulfure, soluble dans les sulfures alcalins, les alcalis, l'ammoniaque et les carbonates alcalins, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Sulfate de cuivre. — Précipité vert clair d'arsénite de cuivre (vert de Scheele), soluble dans la potasse et l'ammoniaque en donnant une liqueur bleue.

Chlorure de calcium. — Précipité blanc gélatineux.

176. **Arséniates.** — *Chlorure de calcium.* — Précipité blanc gélatineux, soluble dans les acides et les sels ammoniacaux; l'ammoniaque libre rend la dissolution plus difficile.

Nitrate d'argent. — Précipité rouge brique d'arséniate d'argent caractéristique, soluble dans l'ammoniaque et les acides étendus.

Sulfate de cuivre. — Précipité bleu verdâtre.

Hydrogène sulfuré. — Précipité jaune qui ne se forme qu'au bout de quelque temps, surtout dans les liqueurs étendues; il apparaît plus vite dans les liqueurs chaudes, surtout en pré-

sence de l'acide chlorhydrique. Il est soluble dans les sulfures alcalins, et non dans les acides étendus.

Des traces d'*arsenic* se reconnaissent dans une liqueur, quel que soit son état, à l'aide de l'appareil de Marsh, et des réactions des taches et de l'anneau d'arsenic.

177. **Chromates.** — Sels jaunes ou rouge orangé.

L'*acide chlorhydrique* les décompose à chaud en donnant une liqueur vert émeraude présentant les caractères des dissolutions de sesquioxyde de chrome.

Sels de plomb. — Précipité jaune de chromate de plomb.

Sels d'argent. — Précipité rouge foncé de chromate d'argent, soluble dans l'ammoniaque et les acides étendus.

Sels de protoxyde de mercure. — Précipité rouge clair.

Avec le sel marin fondu et l'acide sulfurique concentré tous les chromates dégagent par l'action de la chaleur des vapeurs rouge orangé d'acide chlorochromique.

178. **Manganates.** — Dissolutions vertes; l'eau et les acides étendus les décomposent et les rendent rouges en donnant des permanganates; la liqueur rouge redevient verte sous l'action d'un alcalin (caméléon minéral).

Acide sulfhydrique. — Décolore la liqueur en donnant un dépôt de soufre, et, si la dissolution est neutre, un précipité de sulfure de manganèse.

Tous les réducteurs détruisent l'acide manganique et ses sels en donnant des liqueurs présentant les caractères des dissolutions de protoxyde de manganèse.

179. **Permanganates.** — Sels rouge brun foncé presque noir et présentant souvent des reflets métalliques; dissolutions rouge cramoisi ou rouge pourpre très intense; ils verdissent sous l'influence des alcalis et de leurs carbonates, en donnant des manganates.

Acide chlorhydrique. — Donne à froid une liqueur rouge foncé avec dégagement de chlore; à chaud la liqueur se décolore en formant du protochlorure de manganèse.

Acides azotique et sulfurique étendus. — Précipité de bioxyde de manganèse hydraté avec dégagement d'oxygène.

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc, formé de soufre et de sulfure de manganèse.

180. **Iodates.** — *Acide sulfureux.* — Précipité d'iode qui se dissout dans l'excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun d'iode qui disparaît sous l'action d'un excès de réactif en donnant de l'acide iodhydrique et un dépôt de soufre.

Chlorure de baryum. — Précipité blanc d'iodate de baryte.

Acide chlorhydrique. — Dégagement de chlore avec formation d'une liqueur qui renferme du chlorure d'iode.

Azotate d'argent. — Précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans les acides étendus.

Azotate de plomb. — Précipité blanc presque insoluble dans l'eau et les acides étendus autres que l'acide chlorhydrique.

181. **Tungstates.** — *Acide chlorhydrique.* — Précipité blanc, insoluble dans l'excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque, soluble dans beaucoup d'eau; la dissolution ne se trouble pas par l'ébullition.

Acides azotique et sulfurique. — Même réaction, mais la liqueur se trouble par l'ébullition.

Chlorure de baryum. — Précipité blanc, insoluble dans l'ammoniaque.

Hydrogène sulfuré. — Rien dans les liqueurs acides.

Sulfures alcalins. — Précipité brun clair de sulfure, soluble dans un excès de réactif.

Phosphates alcalins. — Rien.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et du zinc, il se précipite d'abord de l'acide tungstique, puis il se réduit à l'état d'oxyde intermédiaire d'un très beau bleu; celui-ci chauffé au contact de l'air reproduit l'acide tungstique.

182. **Molybdates.** — Les acides donnent un précipité blanc d'acide molybdique soluble dans un excès de réactif.

Chlorure de baryum. — Précipité blanc, soluble dans les acides.

Hydrogène sulfuré. — Précipité brun de sulfure dans les liqueurs acides concentrées; coloration verte si la liqueur est étendue et que le réactif soit en excès.

Sulfures alcalins. — Coloration de la liqueur en jaune d'or au bout de quelque temps.

Avec le *phosphate d'ammoniaque* dans une liqueur rendue acide par l'acide azotique, précipité jaune de phospho-molybdate d'ammoniaque soluble dans l'ammoniaque.

Sous l'influence de l'*acide chlorhydrique* et du *zinc*, l'acide molybdique est réduit : on obtient d'abord un oxyde intermédiaire bleu, puis brun noir foncé; finalement on obtient une dissolution de protochlorure de molybdène.

183. **Sulfates.** — *Sels solubles de baryte.* — Précipité blanc, insoluble dans les acides; dans les liqueurs excessivement étendues, il ne se forme qu'après quelques instants et surtout par l'action de la chaleur.

Sels de plomb. — Précipité blanc, soluble dans le tartrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique; noircissant par l'action de l'acide sulfhydrique et des sulfures alcalins.

Chauffés au rouge avec du carbonate de soude et du charbon, ils donnent des sulfures faciles à reconnaître.

184. **Séléniates.** — Ils se comportent de même; mais bouillis avec de l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore et l'acide sélénique est réduit à l'état d'acide sélénieux, qui sous l'influence de l'acide sulfureux laisse déposer un précipité rouge de sélénium. Calcinés avec du carbonate de soude, ils donnent du séléniate de soude qui, par l'ébullition avec du chlorhydrate d'ammoniaque, donne un dépôt noir de sélénium.

185. **Hyposulfites.** — Au contact des acides, ils dégagent de l'acide sulfureux avec dépôt de soufre.

Chauffés dans un tube, ils dégagent du soufre et laissent un mélange de sulfure et de sulfate comme résidu.

Azotate d'argent. — Précipité blanc d'hyposulfite, qui bientôt jaunit, surtout sous l'action de la chaleur, et devient finalement noir en se transformant en sulfure.

Sels de baryte. — Précipité blanc, très peu soluble dans l'eau et cristallin.

Chlorure mercurique, $HgCl^2$. — Précipité blanc, léger, dont la couleur n'est pas modifiée par l'ébullition; c'est une combinaison de sulfure et de chlorure de mercure. Si l'hyposulfite est en excès, ce précipité devient bientôt jaune, puis brun et enfin noir, surtout par l'action de la chaleur; il est alors transformé en sulfure de mercure.

186. **Silicates.** — *Acide chlorhydrique.* — Précipité de silice en gelée; si la liqueur est étendue, on ne voit rien d'abord, mais au bout de quelques heures elle se prend en une gelée transparente et tremblotante. Cette silice gélatineuse donne par la dessiccation une poudre blanche, fine, soluble dans les alcalis.

Chauffés dans un vase de platine avec du spath fluor et de l'acide sulfurique, ils dégagent du fluorure de silicium qui répand à l'air des fumées épaisses, et que l'eau décompose en donnant un dépôt de silice en gelée.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Précipité de silice gélatineuse.

187. **Carbonates.** — Décomposés avec effervescence par les acides étendus; il se dégage de l'acide carbonique qui trouble l'eau de chaux.

Les dissolutions métalliques donnent des précipités insolubles et diversement colorés, les carbonates alcalins étant seuls solubles dans l'eau.

Le *chlorure mercurique* $HgCl^2$ donne dans les carbonates neutres un précipité jaune; dans les bicarbonates un précipité blanc.

Le *sulfate de magnésie* donne avec les carbonates neutres un précipité blanc d'hydrocarbonate de magnésie; avec les bicarbonates il n'y a aucun précipité.

Ils sont tous décomposables par la chaleur, sauf les carbonates alcalins.

188. **Sulfites.** — *Sels de plomb.* — Abondant précipité blanc, soluble à froid dans l'acide nitrique étendu. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide azotique est décomposé et il se dépose du sulfate de plomb insoluble dans l'eau.

Sels solubles de baryte. — Précipité blanc, soluble dans les acides étendus; par l'ébullition de la liqueur avec un peu d'acide azotique, il se dépose un précipité de sulfate de baryte insoluble dans les acides.

Acide chlorhydrique. — Mise en liberté d'acide sulfureux reconnaissable à son odeur, soit qu'il reste en dissolution, soit qu'il se dégage sous forme de gaz.

189. **Fluorures.** — Chauffés avec de l'acide sulfurique dans un vase de platine, ils donnent des vapeurs qui attaquent le verre. Il est commode de recouvrir le vase de platine avec un verre de montre dans lequel on met de l'eau pour mieux condenser les vapeurs d'acide fluorhydrique; la partie convexe du verre de montre est couverte de vernis ou de cire portant des traits qui laissent le verre à nu. Quand il n'y a que des traces d'acide fluorhydrique et que l'on a des doutes sur l'attaque du verre, il suffit de souffler à sa surface : la vapeur d'eau se condensant inégalement sur les parties non attaquées et sur celles qui le sont, ces dernières se trouvent mettre en évidence les plus petites quantités d'acide fluorhydrique.

Avec la *silice* et l'*acide sulfurique*, ces sels donnent du fluorure de silicium fumant à l'air et que l'eau décompose avec production de silice en gelée.

Le *nitrate d'argent* ne donne dans les solutions de fluorures aucun précipité, le fluorure d'argent étant soluble dans l'eau.

Sels de baryte. — Précipité blanc volumineux de fluorure de baryum, soluble dans un excès d'acides chlorhydrique ou azotique, ainsi que dans les sels ammoniacaux.

190. **Borates.** — *Sels de baryte.* — Précipité blanc volumineux, soluble dans une très grande quantité d'eau, dans le chlorure de baryum et dans les sels ammoniacaux.

Nitrate de plomb. — Précipité blanc volumineux, soluble dans un excès de réactif.

Avec de l'*acide sulfurique*, l'acide borique est mis en liberté ; si l'on ajoute un peu d'*alcool* et qu'on chauffe, il se produit un éther borique qui se dissout et qui donne à la flamme de cet alcool une coloration verte sur les bords, coloration caractéristique ; l'alcool méthylique se comporte de la même façon.

L'acide borique mis en liberté colore le *papier de curcuma* en rouge brun bien plus foncé que la teinte donnée à ce papier par les alcalis. La coloration n'est complète, et souvent n'apparaît, que lorsque le papier est sec.

191. **Phosphates.** — *a. Métaphosphates :*

Sels de baryte. — Précipité blanc, soluble dans un excès de métaphosphate.

Nitrate d'argent. — Précipité blanc, soluble dans un excès de métaphosphate, dans l'ammoniaque et l'acide nitrique.

Albumine. — Précipité blanc.

— *b. Pyrophosphates :*

Sels de baryte. — Précipité blanc, soluble dans les acides, insoluble dans un excès de pyrophosphate.

Nitrate d'argent. — Précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, presque insoluble dans le pyrophosphate en excès.

Albumine. — Rien.

— *c. Phosphates ordinaires :*

Nitrate d'argent. — Précipité jaune, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.

Albumine. — Rien.

— *d.* Les phosphates, quelle que soit leur modification, donnent :

Sels de chaux. — Précipité blanc, soluble dans les acides étendus et dans l'acide acétique.

Azotate d'urane. — Précipité blanc, légèrement jaunâtre, insoluble dans les acides étendus.

Azotate de bismuth. — Précipité blanc, soluble dans les acides étendus.

Avec un sel de *magnésie ammoniacal*, précipité blanc cristal-

lin de phosphate ammoniaco-magnésien, lent à se former dans les liqueurs étendues, et qui, dans tous les cas, met plusieurs heures à se déposer entièrement.

Molybdate d'ammoniaque. — Précipité jaune, soluble dans l'ammoniaque et dans un excès de phosphate, insoluble dans l'acide azotique étendu.

Perchlorure de fer. — Précipité blanc de phosphate de fer, soluble dans un excès de réactif, et devenant rouge brun sous l'action des alcalis.

192. **Oxalates.** — Ces sels, chauffés avec de l'acide sulfurique, dégagent un gaz qui trouble l'eau de chaux; il est formé, en effet, d'un mélange à parties égales d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Sels de chaux. — Précipité blanc, soluble dans les acides étendus, insoluble dans l'acide acétique.

Sels de baryte. — Précipité blanc. Celui-ci lavé, puis traité à chaud par l'acide sulfurique, donne après filtration une liqueur qui, évaporée ou calcinée au rouge sombre, ne laisse aucun résidu, l'acide oxalique se détruisant tout entier sous l'action de la chaleur.

193. **Hypophosphites.** — Chauffés avec de l'*eau*, ils dégagent de l'hydrogène phosphoré gazeux et laissent comme résidu un phosphate facile à caractériser.

Avec la *potasse* et la *soude*, on a une réaction analogue.

Chlorure d'or. — Précipité d'or métallique.

Nitrate d'argent. — Précipité blanc qui brunit rapidement jusqu'à devenir noir; il se précipite de l'argent métallique; la chaleur favorise beaucoup cette réduction.

194. **Sulfures.** — *Azotate d'argent.* — Précipité noir, qui, traité par le zinc et l'acide chlorhydrique étendu, donne une liqueur chargée d'acide sulfhydrique avec dégagement de ce gaz. Cette liqueur donne par l'acide sulfureux un dépôt laiteux de soufre.

Avec les *sels métalliques*, les sulfures donnent des précipités caractéristiques par leurs couleurs et par leurs propriétés.

Les *acides étendus* en dégagent de l'acide sulfhydrique reconnaissable à son odeur, et noircissant le papier d'acétate de plomb.

Les *nitroprussiates alcalins* donnent, avec les sulfures en dissolution, une coloration bleue très intense et caractéristique : elle permet de découvrir des traces de sulfures dans une liqueur; l'acide sulfhydrique ne produit rien avec ce réactif.

195. Les nitroprussiates alcalins s'obtiennent facilement en mélangeant une partie de ferrocyanure alcalin pulvérisé avec deux parties d'acide azotique ordinaire étendu de son volume d'eau : le mélange devient d'abord laiteux en se refroidissant, puis il s'éclaircit en prenant une teinte brun café et dégageant un mélange d'azote, d'acide carbonique et d'acide cyanhydrique. On chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que le dégagement gazeux ait cessé, et que le liquide précipite le sulfate de protoxyde de fer, non en bleu, mais en vert foncé; la liqueur refroidie dépose des cristaux d'azotate de potasse. On les sépare, on neutralise la liqueur par du carbonate de potasse ou de soude, et on la fait bouillir; il se produit un précipité vert que l'on filtre; on concentre la liqueur claire, et par refroidissement elle abandonne d'abord de l'azotate alcalin, puis des cristaux rouges formés de nitroprussiate qu'on purifie par cristallisation. Ils ont pour formule générale $Fe^2Cy^{10}(AzO)^2M^4 + nH^2O$; ce sont de gros prismes droits rhomboïdaux, rouge foncé.

196. **Séléniures.** — Se comportent comme les sulfures; mais l'hydrogène sélénié, qu'ils dégagent sous l'influence des acides, donne, avec l'acide sulfureux, un dépôt rouge caractéristique de sélénium, qui s'agglomère et devient noir quand on porte la liqueur à l'ébullition.

197. **Chlorures.** — *Azotate d'argent.* — Précipité blanc devenant violet à la lumière, puis noir; soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les cyanures alcalins, insoluble dans les acides étendus.

Sels de plomb. — Précipité blanc, soluble dans l'eau chaude.

Sels mercureux (Hg^2O). — Précipité blanc, noircissant par l'ammoniaque.

Acide sulfurique concentré. — Dégagement de vapeurs d'acide chlorhydrique, donnant un nuage blanc au voisinage d'une baguette mouillée d'ammoniaque.

Acide sulfurique et bioxyde de manganèse. — Dégagement de chlore.

198. **Bromures.** — *Nitrate d'argent.* — Précipité blanc légèrement jaunâtre, noircissant à la lumière plus lentement que le chlorure, et moins soluble aussi dans l'ammoniaque, les cyanures et les hyposulfites alcalins.

L'*eau de chlore* donne, avec les bromures, une coloration jaune due au brome mis en liberté.

Acide sulfurique et bioxyde de manganèse. — Dégagement de vapeurs rouges de brome.

Sels de plomb. — Précipité blanc de bromure de plomb, soluble dans un excès d'eau, mais moins soluble que le chlorure de plomb.

Le brome séparé d'un bromure par l'eau de chlore peut être recueilli dans l'*éther :* il suffit, en effet, d'agiter la liqueur avec un peu de ce réactif pour qu'il dissolve tout le brome libre, puis il remonte, par le repos, à la surface du liquide où il forme une couche colorée en jaune brun, caractéristique du brome. Le *chloroforme* donne une réaction analogue, mais il reste au fond du tube au lieu de monter à la surface de la liqueur.

199. **Iodures.** — Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, ils donnent des vapeurs violettes d'iode.

Acide azotique. — Coloration brune à froid; à chaud, coloration en brun rouge avec dégagement de vapeurs violettes et dépôt de paillettes noires d'iode.

Azotate d'argent. — Précipité jaune très peu altérable à la lumière, soluble dans les cyanures et dans les hyposulfites alcalins, presque insoluble dans l'ammoniaque.

Sels de plomb. — Précipité jaune d'iodure de plomb.

Sels de mercure (HgO). — Précipité jaune, puis rouge, soluble dans un excès de réactif.

Azotate de protoxyde de palladium. — Précipité noir.

Le réactif le plus sensible de l'iode et des iodures est l'*eau d'amidon* que l'on obtient en faisant bouillir pendant quelques instants 1 gramme d'amidon avec 100 grammes d'eau; si l'on ajoute à une dissolution renfermant un iodure quelques gouttes de cette liqueur, puis un peu d'*eau de chlore*, l'iode mis en liberté donne avec l'amidon une coloration bleu foncé, presque noire, si l'iodure est en quantité notable; un très petit excès d'eau de chlore détruit la combinaison bleue en oxydant l'iode. Dans ce cas, l'*acide sulfureux* fait réapparaître la couleur bleue, en réduisant l'iodate formé; mais à son tour un excès d'acide sulfureux fera disparaître cette couleur en transformant l'iode en acide iodhydrique. Il faut donc employer ces réactifs avec précaution lorsque, sous l'influence du chlore, puis de l'acide sulfureux, on veut faire plusieurs fois successivement apparaître et disparaître la couleur bleue de l'iodure d'amidon.

S'il n'y a dans la liqueur que des traces d'iodure, il est presque impossible de ne pas mettre trop d'eau de chlore et la couleur bleue n'apparaît pas; il vaut mieux alors ajouter à la dissolution additionnée d'un peu d'eau d'amidon quelques gouttes d'*acide sulfurique*, puis un morceau de *zinc;* le faible dégagement d'hydrogène qui se produit suffit à réduire des traces d'iode et à produire la couleur bleue avec une certitude bien plus grande que par l'action de tout autre réducteur.

Certaines matières organiques, comme l'*albumine*, en s'emparant de l'iode, empêchent absolument la formation de la couleur bleue avec l'empois d'amidon (Puchot).

200. **Cyanures.** — *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, sensiblement inaltérable à la lumière, très peu soluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les cyanures alcalins.

Sels de plomb. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Le précipité de cyanure d'argent traité par le *zinc* et l'*acide sulfurique* donne de l'acide cyanhydrique ; en chauffant le tube qui contient la matière, après y avoir adapté un bouchon muni d'un petit tube de dégagement, on peut recueillir l'acide cyanhydrique formé dans une dissolution faible de potasse. On ajoute à cette liqueur un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer (le sulfate de protoxyde de fer, toujours un peu altéré à l'air, convient très bien), et l'on obtient un précipité bleu verdâtre dû à la formation du bleu de Prusse, mélangé d'oxydes de fer précipités par la potasse en excès ; l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique dissout ces oxydes et laisse le bleu de Prusse intact. Cette méthode est la plus sûre de toutes pour découvrir de petites quantités de cyanures. Le bleu de Prusse insoluble dans les acides étendus est décomposé par les dissolutions alcalines.

201. **Sulfocyanures.** — *Avec les sels d'argent*, précipité blanc, qui, sous l'action de l'acide sulfurique et du zinc, donne de l'acide sulfhydrique.

Avec les sels de sesquioxyde de fer, coloration rouge sang très intense, même dans les liqueurs très étendues. Les sulfures donneraient, dans ces circonstances, un précipité noir.

202. **Bromates.** — Décomposés par la chaleur en donnant des bromures très faciles à reconnaître.

Azotate d'argent. — Précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau ; soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique étendu.

Sels de plomb. — Précipité blanc dans les liqueurs concentrées ; dans des dissolutions étendues, il ne produit rien d'abord, mais au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux blancs de bromate de plomb.

Acide sulfurique concentré. — L'acide bromique est isolé, mais immédiatement décomposé en oxygène et en brome, qui colore la dissolution en rouge brun.

Acide sulfhydrique. — Il réduit le bromate avec formation d'un dépôt laiteux de soufre.

203. **Chlorates.** — Décomposés par la chaleur avec formation d'un chlorure et d'oxygène, ou bien d'un oxyde avec dégagement d'oxygène et de chlore (métaux alcalino-terreux).

Acide sulfurique. — Coloration immédiate en jaune brun foncé, même à froid, avec dégagement de vapeurs jaune foncé d'acide hypochlorique.

Sels de plomb et d'argent. — Rien.

Les chlorates chauffés avec de l'*acide chlorhydrique* donnent une liqueur jaune foncé qui décolore l'indigo et il se dégage du chlore.

204. — **Perchlorates.** — Décomposés comme les chlorates sous l'action de la chaleur, ils s'en distinguent en ce que, mélangés avec de l'acide sulfurique, ils ne donnent ni coloration ni vapeurs d'acide hypochlorique; l'acide perchlorique est simplement isolé.

Azotate d'argent. — Pas de précipité.

205. **Azotates.** — Chauffés avec de l'*acide sulfurique* et de la *tournure de cuivre*, ils dégagent des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique.

Si à la liqueur que l'on suppose contenir un nitrate, on ajoute son volume d'acide sulfurique concentré, puis, après refroidissement complet, une solution saturée de *sulfate de protoxyde de fer*, le liquide, pour peu qu'il y ait de nitrates, se colore en brun foncé. Cette coloration apparaît mieux si l'on plonge dans la liqueur une *lame de fer;* au contact de l'acide sulfurique, elle donne de l'hydrogène et l'acide azotique est réduit avec formation de bioxyde d'azote qui, en se dissolvant dans le sulfate de fer, fonce beaucoup la coloration. Celle-ci est d'ailleurs détruite par l'eau ou l'élévation de la température.

S'il n'y a que des traces d'acide nitrique ou de nitrates, on ajoute à la liqueur un peu d'*eau d'amidon* et d'*iodure de potassium*, puis quelques gouttes d'*acide sulfurique* et un morceau de *zinc :* l'hydrogène réduit l'acide nitrique en donnant des composés nitrés qui décomposent l'iodure de potassium, et l'iode mis en liberté donne avec l'amidon la coloration bleue caractéristique.

Si, à une liqueur contenant des nitrates, on ajoute du *sulfate d'indigo* pour la colorer franchement en bleu, puis un peu d'acide sulfurique, et que l'on fasse bouillir, la liqueur devient jaune ou même se décolore complètement. La réaction est encore plus sensible quand la liqueur renferme un peu de sel marin.

Tous les azotates neutres sont solubles dans l'eau.

206. **Hyposulfates.** — *Sels de baryte.* — Rien. Si l'on ajoute de l'acide azotique à la liqueur et qu'on fasse bouillir, on voit se former un précipité de sulfate de baryte.

Chauffés dans un tube, ils dégagent de l'acide sulfureux et il reste un sulfate comme résidu.

Azotate d'argent. — Rien.

Avec de l'*acide chlorhydrique*, la dissolution d'un hyposulfate bouillie, puis additionnée d'hydrogène sulfuré, donne un dépôt laiteux de soufre et il se dégage de l'acide sulfureux.

Tous les hyposulfates sont solubles dans l'eau.

TROISIÈME SECTION

ANALYSE QUALITATIVE D'UN CERTAIN NOMBRE DE SUBSTANCES POUR LESQUELLES IL PEUT ÊTRE AVANTAGEUX DE SUIVRE UNE MARCHE PARTICULIÈRE.

CHAPITRE VIII.

ALLIAGES.

207. Lorsqu'on se trouve en présence d'un alliage métallique, sa couleur, son degré de fusibilité, son apparence parfois cristalline, la manière dont il se comporte sous la lime ou sous le marteau, peuvent fournir sur sa nature des renseignements utiles.

Pour l'examiner de plus près, on le réduit en poudre s'il est cassant ; s'il ne l'est pas, on l'amène à l'état de feuilles, de lames, de tournure, de limaille etc., en ayant soin de passer dans la limaille un barreau aimanté pour en retirer les parcelles de fer qui ont pu se détacher de la lime. Il est bon de rechercher tout de suite si l'alliage contient un métal volatil. Pour cela, on en met une petite quantité au fond d'un tube de verre et l'on chauffe graduellement : l'arsenic, s'il entre dans la substance, se sublime en donnant un anneau facile à reconnaître, même lorsqu'il n'est qu'en très faible quantité. Le mercure se volatilise de même en donnant un anneau gris, et lorsqu'on le frotte avec un fil métallique ou une baguette de verre, le métal se rassemble en gouttelettes caractéristiques que la loupe permet de distinguer aisément. Le cadmium peut également être séparé par l'action de la chaleur sur quelques-uns de ses alliages, mais il faut pour cela une température plus élevée que lorsqu'il s'agit des deux métaux précédents ; le cadmium se reconnaîtrait du reste à ses propriétés et à ses caractères habituels.

208. Ce premier essai préliminaire une fois effectué, il faut dissoudre l'alliage, et le mieux à faire est d'employer pour cela l'acide azotique étendu de son volume d'eau; après avoir amené l'alliage au plus grand degré possible de division, on en met 2 à 3 grammes dans un petit ballon de verre avec un excès d'acide azotique; on laisse d'abord l'attaque se faire à froid, et on la modère au besoin en maintenant le ballon plongé dans l'eau froide, puis, quand toute réaction a cessé à la température ordinaire, on porte à l'ébullition. On ajoute peu à peu de l'acide azotique jusqu'à ce que la dissolution soit complète, ou jusqu'à ce que l'on constate que le nouvel acide ajouté est sans action sur le résidu.

Quand l'attaque est terminée, le résidu peut être formé d'oxydes insolubles dans l'acide nitrique étendu, comme les oxydes d'étain et d'antimoine; dans ce cas il est blanc, soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu, et la liqueur qui en résulte peut être examinée d'après la méthode d'analyse des mélanges de sels. Si le résidu n'est pas blanc, il contient un métal, comme l'or, que l'acide nitrique n'attaque pas (l'argent lui-même est dans ce cas lorsqu'il est allié à une forte proportion d'or). On lave le résidu coloré à l'eau chaude pour lui bien enlever les dernières traces d'acide nitrique, puis on le fait bouillir dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau qui dissout les oxydes et laisse un résidu métallique. Il est indispensable d'éliminer d'une manière complète l'acide azotique, qui, formant avec l'acide chlorhydrique de l'eau régale, dissoudrait l'or métallique qu'il est préférable de reconnaître et de séparer immédiatement.

La liqueur acide qui provient de la dissolution de l'alliage est évaporée doucement dans une capsule placée sur un bain de sable, afin de se débarrasser de la majeure partie de l'acide en excès, puis on reprend par l'eau et l'on traite la liqueur comme lorsqu'il s'agit de déterminer la nature des bases dans un mélange de sels dissous.

209. Dans la plupart des cas, on a des données plus ou moins

précises sur le nombre et sur la nature des métaux qui constituent l'alliage, ou qui peuvent s'y trouver comme impuretés; on peut souvent alors éviter de recourir à la méthode générale et prendre une voie particulière qui conduit plus rapidement au résultat cherché.

I. — Fontes, aciers, fers.

210. On y peut rencontrer dans les cas ordinaires les éléments suivants, outre le fer :

Charbon,	Phosphore,
Soufre,	Arsenic,
Silicium,	Manganèse.

Lorsqu'on veut procéder à la recherche de tous ces éléments, le meilleur procédé à employer est celui de M. Schlœsing, qui convient du reste à l'analyse quantitative de la matière à examiner.

Le principe de la méthode est celui-ci : le chlore attaque à une douce chaleur le fer, l'acier et la fonte, en transformant tous leurs éléments en chlorures à l'exception du charbon. Si l'on fait passer le mélange de chlorures volatilisés sur du chlorure de potassium chauffé à 300 ou 400 degrés, les combinaisons doubles que forme le perchlorure de fer avec les autres chlorures se décomposent; le chlorure de fer est retenu même au rouge sombre par le chlorure de potassium, tandis que les chlorures des métalloïdes passent, et vont se condenser plus loin dans de l'eau qui les retient et les décompose.

211. On place la matière pulvérisée dans une nacelle de porcelaine que l'on introduit dans un tube de verre vert de 7 millimètres de diamètre environ, et façonné à la lampe, comme le montre la figure 5, de manière à présenter une ampoule CD étirée en DE et séparée par une partie étranglée et recourbée C de la portion AB du tube; l'extrémité D peut être reliée au moyen d'un tube court de caoutchouc avec un tube vertical EF, étiré convenablement à sa partie inférieure et rempli de fragments de porcelaine mouillés d'eau distillée. Ce tube communique avec un petit flacon laveur G,

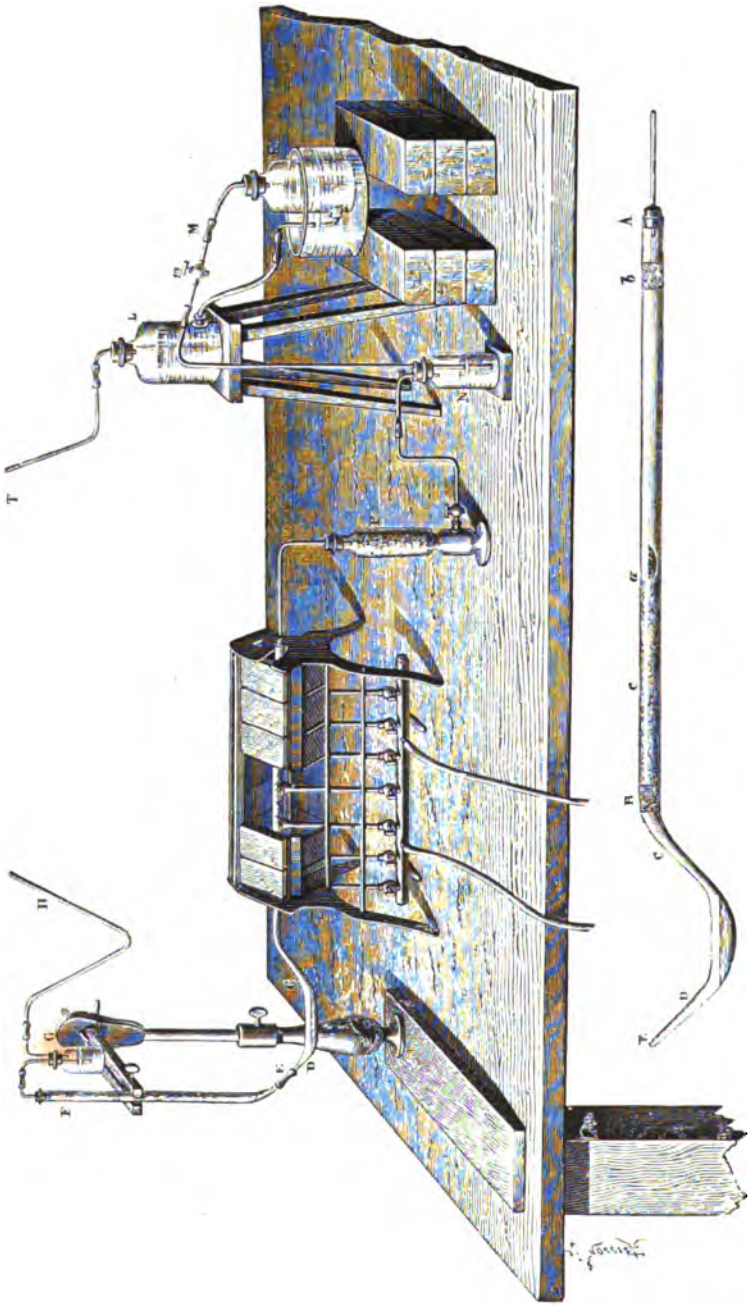


Fig. 5.

puis avec une cheminée d'appel par l'intermédiaire d'un tube de verre H.

Le tube AB est placé sur une grille à analyses ; il est fermé à sa partie antérieure par un bouchon que traverse un tube. On place en *a* la nacelle de porcelaine contenant la substance soumise à l'analyse ; en *b* un tampon d'amiante ; en *c* du chlorure de potassium pur et sec réduit en fragments de la grosseur d'une tête d'épingle, très légèrement tassé et retenu par deux tampons d'amiante placés aux deux extrémités de la colonne de chlorure de potassium. On emploie environ 10 grammes de ce chlorure pour 1 de métal.

212. On commence par séparer les extrémités étirées DE l'une de l'autre, puis on fait arriver en A un courant d'air sec en chauffant légèrement le tube ; on chasse ainsi d'une manière complète l'humidité qui, en réagissant sur les chlorures des métalloïdes, les retiendrait sur les parois du tube ou dans le chlorure de potassium ; quand le tube est parfaitement sec ainsi que son contenu, on introduit dans l'ampoule CD, par l'extrémité D, quelques centimètres cubes d'eau distillée ; on réunit au moyen d'un caoutchouc les extrémités D et E et l'on fait arriver en A, après avoir éteint le feu et laissé refroidir le tube, un courant de chlore parfaitement pur et sec, entièrement absorbable par la potasse. Ce gaz balaye tout l'air des tubes, et, quand le petit flacon laveur est vert, on rallume le gaz sous la nacelle *a* de manière à la chauffer doucement ; l'attaque commence peu après et l'on voit voltiger au-dessus du métal des paillettes brillantes de sesquichlorure de fer jusqu'à ce que, la paroi du tube étant fortement échauffée, on ne distingue plus qu'une vapeur rouge foncé qui persiste jusqu'à la fin, et dont la disparition annonce que l'opération est terminée.

Pendant l'attaque, le chlorure de potassium s'imbibe progressivement d'un liquide rouge, combinaison de ce chlorure avec le perchlorure de fer, et la fixation du fer est parfaite ; le perchlorure de phosphore se condense en croûtes blanches dans la partie effilée BC ; on l'en chasse avec une lampe pour le faire arriver dans l'ampoule où vont se rendre également des gouttes jaunâtres de chlo-

rure de soufre, ainsi que des chlorures de silicium et quelquefois d'arsenic ; l'eau décompose tous ces chlorures.

Le courant de chlore doit passer de manière à être toujours en léger excès pour éviter toute rentrée d'air ; d'autre part, il doit être assez lent pour ne pas entraîner les chlorures volatils jusque dans le tube EF, où l'on n'en doit retrouver que de faibles traces, dues à la très petite quantité de ces chlorures qui a traversé l'ampoule CD sans s'y décomposer.

213. Une fois l'opération terminée, le liquide de l'ampoule contient : du chlore, des acides phosphorique, sulfurique, silicique, et quelquefois arsénique, enfin de l'acide chlorhydrique. Pour y reconnaître la présence de ces diverses substances, on fait tomber dans une petite capsule de porcelaine le liquide de l'ampoule en dissolvant la silice qui adhère à ses parois avec une dissolution chaude de soude pure (obtenue en traitant des fragments de sodium par de l'eau distillée). On chauffe doucement la capsule pour chasser le chlore, puis on continue l'évaporation en remplaçant l'eau qui se dégage par de l'acide nitrique pur; l'acide chlorhydrique disparaît totalement sous la forme de vapeurs chloronitrées, et l'on reconnaît qu'il est éliminé tout à fait en recueillant sur une lame de verre les vapeurs qui se dégagent de la capsule et qui ne doivent pas donner le plus léger trouble avec une goutte de nitrate d'argent. On ajoute alors une solution concentrée de nitrate d'argent, on évapore à sec, et l'on fond le nitrate à la plus basse température possible pour qu'il puisse cependant couler sur les parois. En présence du nitrate d'argent fondu en excès, les acides arsénique et phosphorique combinés à la soude se transforment en arséniate $As^2O^5,3Ag^2O$ et phosphate $Ph^2O^5,3Ag^2O$ tribasiques d'argent; la transformation est terminée quand il ne se produit plus de bulles à la surface du nitrate en fusion.

214. Si la température ne s'élève que peu au-dessus du point de fusion du nitrate, la silice reste à l'état libre, elle ne décompose pas le nitrate d'argent, et de plus la présence de ce dernier l'empêche de décomposer le nitrate de soude pour s'emparer de son

alcali. La capsule une fois refroidie, on traite son contenu par l'eau bouillante qui dissout le nitrate de soude, le nitrate et le sulfate d'argent. La silice, ainsi que les phosphate et arséniate d'argent, restent insolubles. Dans la liqueur décantée on précipite l'argent par un excès d'acide chlorhydrique, puis on recherche, à l'aide d'une dissolution de baryte, l'acide sulfurique, dont la présence trahit celle du soufre dans la matière analysée.

215. Le résidu insoluble est traité par l'acide nitrique étendu qui dissout les sels d'argent et laisse la silice. On filtre, on précipite dans la liqueur l'argent par un excès d'acide chlorhydrique, on filtre de nouveau, puis on sature le liquide filtré, successivement par de l'ammoniaque, puis par de l'acide sulfurique. On le porte à l'ébullition en lui ajoutant un peu d'acide chlorhydrique qui réduit l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, et la liqueur refroidie soumise à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique donne un dépôt jaune de sulfure d'arsenic. On filtre, on concentre la liqueur, et l'on y recherche l'acide phosphorique, soit à l'aide de la liqueur ammoniaco-magnésienne qui donne un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, complet au bout de vingt-quatre heures, soit à l'aide du molybdate d'ammoniaque qui produit un dépôt jaune de phospho-molybdate d'ammoniaque insoluble dans l'acide azotique étendu, mais soluble dans l'ammoniaque.

216. Le résidu qui reste dans la nacelle contient le charbon, des scories inattaquables par le chlore, un mélange de protochlorure et de sesquichlorure de fer, enfin du chlorure de manganèse. On traite par l'eau la nacelle et son contenu : le charbon et les scories restent insolubles, la liqueur renferme les sels de fer et de manganèse ; on la fait bouillir avec un peu d'acide nitrique pour peroxyder le fer que l'on précipite à l'aide de l'ammoniaque, en présence de chlorhydrate d'ammoniaque en excès ; la liqueur filtrée donne par une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité de sulfure de manganèse, couleur de chair, quand ce métal est au nombre des éléments de la substance analysée.

217. Toutefois, quand la quantité de manganèse est très faible, ce

métal peut être entraîné par le peroxyde de fer au moment où il se précipite et disparaître presque totalement de la liqueur; le meilleur moyen d'en reconnaître des quantités très petites consiste à utiliser la méthode de Hoppe-Seyler, qui permet d'en déceler des traces : on rend la liqueur très fortement acide par l'acide azotique, on chauffe, puis on ajoute du minium et l'on agite fortement. Sous l'action de ces matières oxydantes, le manganèse se transforme en acide hypermanganique, dont la belle couleur violette se manifeste surtout quand le bioxyde de plomb s'est déposé au fond du tube. Si le minium n'était pas attaqué, c'est que la liqueur ne serait pas suffisamment acide, et il faudrait lui ajouter un peu d'acide nitrique pour favoriser la réaction.

218. *Recherche du chrome.* — Les aciers qui renferment du chrome sont d'une attaque extrêmement difficile ; le meilleur procédé pour constater la présence de ce métal consiste à faire fondre un peu de la matière porphyrisée avec un mélange de carbonate et d'azotate de soude. Il se produit alors du chromate de soude dont la couleur jaune suffit pour indiquer la présence du chrome, ce dont on s'assure d'ailleurs à l'aide des réactions qui caractérisent les chromates alcalins.

219. *Recherche du tungstène, du titane et de l'aluminium.* — Les fontes et les aciers peuvent renfermer aussi du tungstène et parfois du titane et de l'aluminium. Pour rechercher ces métaux, on attaque un échantillon de la matière par l'acide azotique, puis on évapore à sec et l'on reprend par l'acide chlorhydrique étendu ; la liqueur filtrée contient l'aluminium avec le fer et le manganèse, et l'on recherche l'alumine dans la dissolution ; pour cela on la précipite par un excès d'ammoniaque, et l'on traite par la potasse caustique le précipité bien lavé, l'alcali dissout l'alumine, et la liqueur filtrée neutralisée par de l'acide chlorhydrique, puis par de l'ammoniaque, donne un précipité blanc d'alumine, si la matière primitive contenait de l'aluminium.

Le résidu insoluble dans l'eau est traité par l'ammoniaque, qui ne dissout que l'acide tungstique, s'il y en a : la liqueur ammonia-

cale neutralisée par l'acide chlorhydrique donne, sous l'influence du zinc, un dépôt bleu d'oxyde intermédiaire.

Enfin la matière insoluble dans l'ammoniaque est traitée à chaud par l'acide sulfurique concentré qui dissout l'acide titanique; la liqueur étendue et neutralisée par l'ammoniaque, donne un précipité blanc d'acide titanique s'il se trouvait du titane dans la matière analysée.

220. *Recherche de l'azote dans les fontes et les aciers.* — L'azote comme le carbone peut s'y trouver sous deux formes différentes, car lorsqu'on dissout le métal dans l'acide chlorhydrique, une portion de l'azote contenu se transforme en ammoniaque, une autre reste combinée à la matière charbonneuse que l'acide ne dissout pas. On recherche l'ammoniaque dans la liqueur en en concentrant une partie qu'on introduit alors dans un tube bouché avec un excès de potasse ou de chaux vive; on chauffe à l'ébullition, et si la liqueur renfermait de l'ammoniaque, cette base se dégage et vient bleuir un papier de tournesol rouge et mouillé, placé à l'entrée du tube. La matière charbonneuse chauffée de même avec de la potasse laissera, si elle renferme de l'azote, dégager de l'ammoniaque dont on reconnaîtra de la même façon la présence. On doit avoir bien soin pour cette recherche d'opérer avec de la limaille métallique non oxydée, car, la production de la rouille s'accompagnant de formation d'ammoniaque, on comprend que dans ce cas la présence de cette base ne démontrerait en rien l'existence de l'azote combiné au métal analysé.

221. **Attaque de la fonte par l'iode, ou par le chlorure de cuivre.** — Quand on ne veut faire qu'une analyse moins complète mais plus rapide, on traite le fer ou la fonte réduits en fine limaille, par de l'eau avec de l'iode qui dissout le fer en laissant un résidu insoluble; on peut aussi attaquer le métal par une dissolution de chlorure de cuivre qui dissout le fer non combiné en précipitant du cuivre à sa place; on élimine le cuivre du précipité en le traitant à l'abri de l'air par une solution neutre de perchlorure de fer qui le dissout entièrement à l'état de chlorure. Le résidu in-

soluble obtenu par l'un de ces procédés est mis en digestion avec de la potasse caustique qui dissout le phosphore, l'arsenic et le silicium à l'état de phosphate, arséniate et silicate, tandis que le charbon reste insoluble. La liqueur alcaline est évaporée à sec en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et reprise par l'eau qui laisse la silice non dissoute; la liqueur filtrée soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, donne, si elle contient de l'arsenic, un précipité jaune doué de propriétés caractéristiques; enfin le liquide séparé de ce sulfure, débarrassé par l'ébullition de l'excès d'acide sulfhydrique, et neutralisé par l'ammoniaque, donne avec le sulfate de magnésie ammoniacal, un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien si la fonte contenait du phosphore. Le précipité sera d'autant plus lent à se former qu'il sera moins abondant; il n'apparaît quelquefois qu'au bout de vingt-quatre heures.

222. Lorsqu'on veut seulement rechercher la présence du charbon dans le métal, il faut remarquer d'abord que ce métalloïde peut s'y trouver sous deux états: 1° sous forme de charbon entièrement libre, ou graphite; 2° à l'état combiné ou de cémentation : l'acier ne le contient que sous cette forme. Le graphite est facile à reconnaître, car il reste insoluble quand on dissout la fonte dans l'acide chlorhydrique étendu ou dans l'acide sulfurique dilué, tandis que le carbone combiné se dissout ou se dégage sous forme de composés hydrogénés. Le résidu insoluble contient quelquefois avec le graphite une proportion notable de silicium; on s'en assure en le chauffant dans un tube traversé par un courant d'oxygène, car ce charbon ne brûle que dans ces circonstances; le graphite disparaît à l'état d'acide carbonique, et si le dépôt contenait du silicium, celui-ci est changé en silice qui laisse dans le tube une poudre fine et blanche soluble dans l'acide fluorhydrique, sans résidu.

223. **Attaque par le brome.** — On peut encore employer le brome quand il s'agit de constater surtout la présence du charbon et du silicium. Le métal réduit en limaille est introduit dans un ballon avec un mélange d'eau et de brome qui dissout rapidement

le fer; le charbon reste avec de la silice provenant de la décomposition par l'eau du bromure de silicium. On évapore à sec pour éliminer l'excès de brome, et l'on reprend le résidu par de l'eau acidulée d'acide azotique; la silice et le graphite restent insolubles; on lave ce mélange, puis on le traite par l'acide fluorhydrique qui dissout la silice et ne laisse que le charbon.

224. *Préparation du chlore.* — [La méthode de M. Schlœsing, qui est de beaucoup la meilleure, demande un courant prolongé de chlore pur et sec. Ce savant l'obtient à l'aide d'un appareil semblable à ceux qui permettent d'obtenir d'une manière continue l'hydrogène et l'acide carbonique. L'un des flacons, K (fig. 5), est rempli de bioxyde de manganèse en morceaux et chauffé au bain-marie vers 35 ou 40 degrés; l'autre, L, contient de l'acide chlorhydrique concentré. Le gaz se dégage par un large tube M, incliné de manière à faire retomber dans le vase l'humidité condensée sur ses parois, et fermé par un robinet de verre, *m*. De là, le gaz se rend dans un très petit flacon laveur, N, puis dans une éprouvette pleine de chlorure de calcium, P. Pour purger d'air l'appareil, on remplit d'acide chlorhydrique le flacon à bioxyde de manganèse jusqu'à la naissance du tube de dégagement et l'on chauffe le bain, puis on ouvre le robinet quand le gaz produit a refoulé le liquide dans l'autre flacon; le dégagement gazeux sert à purger le flacon laveur et l'éprouvette desséchante. Le chlore pur est absorbé complètement par une dissolution de potasse.]

II. — Fer météorique.

225. Les éléments caractéristiques de tout fer d'origine cosmique sont : le phosphure de fer, le phosphure double de nickel et de fer (schreibersite), le nickel et de faibles quantités de cobalt; les deux phosphures ont l'éclat métallique et sont magnétiques. On y rencontre en outre de petites quantités de fer chromé, de quartz, de graphite, de sulfure de fer (troïlite), et quelques grains de minéraux silicatés, tels que l'olivine (silicate de magnésie).

On traite la matière par l'acide chlorhydrique en plaçant au-dessus du vase dans lequel on opère un papier d'acétate de plomb humide. S'il brunit ou s'il noircit, cela signale la présence d'une petite quantité d'acide sulfhydrique provenant de traces de sulfure de fer. L'acide chlorhydrique dissout une partie du minéral et laisse un résidu insoluble.

226. La dissolution chlorhydrique séparée de ce résidu est soumise tout d'abord à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique, qui donne parfois un léger précipité noir dû à des traces de cuivre ou d'étain ; on le sépare à l'aide du filtre, on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré par l'ébullition, puis on ajoute un peu d'acide nitrique pour peroxyder le fer. La liqueur sursaturée d'ammoniaque donne un précipité d'oxyde de fer hydraté, et dans la dissolution filtrée, qui est toujours plus ou moins bleue, se trouvent le nickel et le cobalt. On précipite ces deux métaux par le sulfhydrate d'ammoniaque ; les sulfures lavés sont dissous dans l'acide azotique et fournissent une liqueur présentant les caractères des sels de nickel ; on y recherche le cobalt comme on l'a dit aux n°s 73, 74 et 232.

L'oxyde de fer précipité a entraîné avec lui, à l'état de phosphate, le phosphore contenu dans la partie du minéral dissoute par l'acide chlorhydrique ; après l'avoir lavé et séché, on le fond avec son poids de carbonate de soude et l'on reprend par l'eau. Le liquide filtré contient le phosphore à l'état de phosphate de soude. On détruit l'excès de carbonate alcalin par l'acide acétique, et l'on ajoute un excès d'ammoniaque, puis de la liqueur magnésienne. Il se produit un dépôt cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien complet au bout de vingt-quatre heures, pour peu qu'il y ait d'acide phosphorique dans la substance examinée.

227. Le résidu, insoluble dans l'acide chlorhydrique, est noir et pulvérulent ; sous le microscope, il laisse voir des petits prismes de phosphure de fer, des lamelles flexibles et jaunâtres de schreibersite, des paillettes de graphite, des grains de quartz, d'olivine, du fer chromé, etc. On fond ce résidu avec le double de son poids

d'un mélange de deux parties de carbonate de soude, avec une de nitrate de potasse, puis on reprend la masse par l'eau et on filtre ; la liqueur contient des phosphates, des chromates et des silicates alcalins. On l'évapore à sec en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et l'on verse sur le résidu de l'eau chaude : la silice reste insoluble et facile à caractériser ; la liqueur séparée de cette silice est mélangée de liqueur magnésienne, qui précipitera tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; l'acide chromique restera dans la liqueur alcaline, qui donnera alors les caractères des chromates : par exemple, avec les sels de plomb, un précipité jaune insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais soluble dans la potasse pure.

Le traitement par le carbonate de soude a laissé une portion insoluble dans l'eau qui a enlevé à la masse les phosphates, chromates, etc., alcalins. Cette portion restée sur le filtre contient les bases qui, dans la matière attaquée, étaient unies au chrome, au phosphore et au silicium. Elle se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique, et donne une liqueur que l'on traite absolument comme la première dissolution chlorhydrique. On y sépare le fer par l'ammoniaque, le nickel et le cobalt par le sulfure d'ammonium ; la liqueur filtrée donnera avec le phosphate de soude un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien, si elle renferme de la magnésie provenant de silicates, tels que l'olivine.

Si l'acide chlorhydrique ne dissout pas intégralement le précipité qui renferme les bases, la partie qui reste insoluble est du graphite.

III. — Bronzes et laitons.

228. On y peut rencontrer :

Cuivre,	Plomb,
Zinc,	Fer,
Étain,	Silicium.

On prend 5 grammes environ d'alliage et on les introduit dans un petit ballon dont le col est surmonté d'un entonnoir destiné à

arrêter les gouttelettes de liquide projeté; on ajoute de l'acide azotique, et l'on chauffe doucement de manière à opérer une attaque complète de l'alliage. On fait bouillir la liqueur de manière à l'évaporer à sec, sans la calciner cependant, afin de rendre complètement insolubles le bioxyde d'étain et la silice. On reprend par de l'eau chaude aiguisée d'acide nitrique, puis on filtre. Le résidu blanc est formé de bioxyde d'étain et d'une faible quantité de silice. Pour constater sûrement la présence de cette dernière, on sèche le résidu insoluble dans l'eau, on le place dans une nacelle de porcelaine que l'on introduit dans un tube de verre, et on le soumet à l'action d'un courant d'hydrogène pur et sec. En chauffant le tube, l'oxyde d'étain est ramené à l'état métallique et la silice demeure inaltérée. On traite enfin le contenu de la nacelle par de l'acide chlorhydrique chaud, l'étain se dissout, et la silice qui reste démontre la présence du silicium dans l'alliage considéré.

Une fois privée d'oxyde d'étain et de silice, la liqueur, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, est évaporée doucement à sec. En reprenant le résidu par l'eau distillée, le plomb reste à l'état de sulfate insoluble dans l'eau.

229. La liqueur filtrée est acidulée par l'acide chlorhydrique; on y dirige alors un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre; on lave le sulfure de cuivre avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, afin d'éviter qu'il ne s'oxyde à l'air, et qu'une petite quantité de cuivre ne passe dans la liqueur à l'état de sulfate, puis on fait bouillir cette liqueur filtrée pour en chasser tout l'hydrogène sulfuré. On la concentre après avoir ajouté quelques gouttes d'acide azotique destiné à peroxyder le fer, s'il s'en trouve, et l'on précipite ce métal sous la forme de flocons de rouille, à l'aide d'ammoniaque en excès. La dissolution ammoniacale, séparée par le filtre du précipité d'oxyde de fer, est rendue acide par de l'acide acétique, puis soumise à l'action de l'acide sulfhydrique qui donne un précipité blanc de sulfure de zinc, si ce métal faisait partie de l'alliage.

IV. — Maillechort.

230. Il peut renfermer :

Cuivre,	Plomb,
Nickel,	Fer,
Zinc,	Silicium,
Étain,	

On dissout l'alliage dans l'acide azotique, puis on évapore à sec, tout comme au cas précédent, pour rechercher l'oxyde d'étain et la silice. On sépare le plomb de la même manière et l'on se débarrasse du cuivre à l'aide de l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est concentrée en présence d'un peu d'acide azotique pour peroxyder le fer, puis traitée à chaud par un excès de potasse caustique qui précipite les oxydes de fer et de nickel, tandis que le zinc reste en dissolution. On le recherche dans la liqueur comme au cas d'un bronze n° 229; on peut aussi saturer d'abord cette liqueur par l'acide chlorhydrique, puis par le carbonate de soude, à la température de l'ébullition. Le zinc se précipite à l'état de carbonate.

Le précipité, mélange d'oxydes de fer et de nickel, est lavé à l'eau bouillante, puis dissous dans l'acide azotique étendu ; la dissolution sursaturée d'ammoniaque précipite le fer à l'état d'hydrate de sesquioxyde, le nickel reste dans la liqueur qu'il colore en bleu, surtout au contact de l'air. On peut l'en précipiter avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

V. — Métaux du commerce.

231. **Nickel du commerce.** — On y rencontre, outre le nickel :

Arsenic,	Cobalt,
Soufre,	Fer.
Cuivre.	

On réduit le métal en limaille, puis on le mélange avec deux ou trois fois son poids de carbonate de soude et sept à huit fois son poids

de soufre. On chauffe graduellement au rouge dans un creuset de porcelaine vernie, placé lui-même dans un creuset de terre, et entouré d'une couche de charbon de bois pulvérisé. La matière fond, et l'on obtient après refroidissement un culot contenant, à l'état de sulfures, le nickel, le cobalt, le fer et le cuivre, et une scorie qui renferme le sulfure d'arsenic. On sépare ces deux matières, on dissout la scorie dans l'eau chaude et l'on ajoute à la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique afin de détruire les sulfures alcalins. Il se précipite un mélange de sulfure d'arsenic et de soufre; on fait bouillir pour rassembler le précipité, on décante le liquide acide, et le mélange de soufre et de sulfure d'arsenic jeté sur un filtre est lavé à l'eau chaude, puis traité par l'eau régale, au besoin par l'acide hypochloreux qui en achève la dissolution. On étend alors la liqueur avec de l'eau chargée d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, puis on ajoute du chlorure de magnésium, ou du sulfate de magnésie ammoniacal. Tout l'arsenic se sépare à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien blanc, mais d'une manière excessivement lente, à cause de la petite quantité de l'arsenic. Il faut sept ou huit jours pour que la précipitation soit complète.

232. Le culot de sulfures est pulvérisé et traité par l'eau régale qui le dissout en laissant insoluble une portion du soufre qu'on sépare par filtration. On évapore de manière à éliminer l'excès d'acides, puis on reprend par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Le cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré; la liqueur séparée du sulfure de cuivre et privée d'acide sulfhydrique par l'ébullition est traitée par un excès d'ammoniaque qui précipite le fer. La liqueur renferme le cobalt et le nickel : il est assez difficile de reconnaître ces deux métaux dans un mélange; on a indiqué déjà, n°s 73 et 74, comment on doit s'y prendre pour les distinguer.

Toutefois, le meilleur moyen d'opérer, lorsque l'un des deux métaux est en petite quantité, ce qui est le cas actuel, est d'employer la méthode de Fischer, fondée sur la propriété que possède le nitrite de potasse de précipiter le cobalt à l'état de nitrite de

sesquioxyde, en donnant un sel jaune insoluble dans les dissolutions concentrées de nitrite de potasse.

Le nickel et le cobalt doivent être à l'état d'azotates ou de chlorures, et l'on doit d'abord éliminer les terres et le sesquioxyde de fer; on concentre la liqueur par évaporation, on la neutralise par la potasse si elle est acide, et on élimine la potasse en excès par l'acide acétique, de telle sorte que la liqueur reste faiblement acidulée, puis on ajoute une dissolution concentrée et froide de nitrite de potasse ou de nitrite de soude (si l'on emploie ce dernier sel, on ajoutera d'abord de l'acétate de potasse en solution très concentrée). Sous l'influence de l'acide acétique libre, une portion de l'acide nitreux transforme le cobalt en sesquioxyde, et le sel double se forme et se dépose. Le dépôt n'est complet qu'au bout de deux ou trois jours, mais le cobalt est entièrement précipité; le sel jaune recueilli sur un filtre, lavé d'abord avec une dissolution d'acétate de potasse puis à l'alcool, renferme tout le cobalt que l'on reconnaît facilement en dissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique, puis ajoutant de la potasse qui précipite l'oxyde de cobalt.

233. **Zinc du commerce.** — Il contient fréquemment du plomb, du fer, de l'arsenic et du silicium.

Le meilleur moyen de reconnaître l'arsenic est d'introduire le zinc suspect dans un appareil de Marsh avec de l'acide sulfurique pur.

Pour trouver les autres matières, on dissout le métal dans l'acide azotique, et l'on évapore à sec pour rendre la silice complètement insoluble; le résidu est repris par une dissolution concentrée de nitrate d'ammoniaque qui ne dissout que l'oxyde de zinc, tandis que ceux de plomb et de fer restent avec la silice. On lave le résidu et on le reprend par l'acide azotique qui laisse la silice en dissolvant les deux autres oxydes. La liqueur filtrée est évaporée de nouveau à sec en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique; le plomb passe à l'état de sulfate, et l'eau acidulée d'acide nitrique le laisse comme résidu en ne dissolvant que l'oxyde de fer. On retrouve celui-ci dans la liqueur filtrée, à l'aide de l'ammoniaque.

234. **Cuivre du commerce.** — On n'y rencontre en général que de petites quantités de plomb et de fer. On en dissout une certaine quantité dans l'acide azotique, on évapore à sec et l'on reprend le résidu par un mélange de dissolutions de nitrate d'ammoniaque et d'ammoniaque; le cuivre se dissout seul; on lave le précipité, dont on termine l'examen comme au cas précédent.

235. **Étain du commerce.** — On y rencontre du plomb, de l'arsenic en petite quantité, et parfois de l'antimoine.

L'alliage réduit en limaille est oxydé par de l'acide azotique concentré et pur; on évapore pour chasser la majeure partie de l'acide, on neutralise par de l'ammoniaque et l'on ajoute un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque, avec lequel on laisse la matière digérer en vase clos pendant quelques heures. Tous les métaux passent à l'état de sulfures et se dissolvent dans l'excès de sulfure alcalin, sauf le sulfure de plomb qui reste comme résidu insoluble, et qu'on sépare par filtration. La liqueur filtrée est traitée par un excès d'acide chlorhydrique concentré qui décompose le sulfhydrate d'ammoniaque, dissout les sulfures d'étain et d'antimoine, et laisse un mélange insoluble de sulfure d'arsenic et de soufre. Si l'arsenic n'est pas en très petite quantité, ce précipité traité, comme on l'a dit à l'analyse du nickel du commerce, n° 231, dépose l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Dans le cas contraire, il vaut mieux dissoudre ce précipité dans l'eau régale, évaporer presque à sec et introduire le résidu dans l'appareil de Marsh.

La dissolution des sulfures d'antimoine et d'étain est évaporée en présence d'acide azotique et le résidu est fondu dans un creuset d'argent avec sept ou huit fois son poids d'hydrate de soude. La masse fondue est dissoute dans l'eau chaude, puis additionnée d'alcool concentré qui précipite l'antimoniate de soude insoluble dans ce liquide. La liqueur alcoolique filtrée, débarrassée de l'alcool par l'évaporation, et bouillie avec de l'acide chlorhydrique, donne, avec l'acide sulfhydrique, un précipité de sulfure d'étain.

236. On examinerait de même les différents alliages dans

lesquels ces métaux entrent en proportions très variables, tels que les *caractères d'imprimerie*, les *plombs de chasse*, la *soudure des plombiers*, etc.

237. **Aluminium du commerce.** — On y peut rencontrer du fer et du silicium.

Le métal, réduit en limaille ou en lames minces, est traité par une dissolution de potasse ou de soude à la température de 50 degrés environ. Il se dissout en dégageant de l'hydrogène et laisse le fer et le silicium. Ce résidu lavé est repris par de l'acide chlorhydrique étendu qui ne dissout que le fer, le silicium reste insoluble. On retrouve le fer en ajoutant un peu d'acide nitrique à la liqueur qui le renferme, puis la saturant avec un excès d'ammoniaque qui précipite le sesquioxyde hydraté sous la forme de flocons bruns.

238. **Métaux alcalins du commerce.** — On y rencontre du charbon et du silicium. On dissout le métal dans l'alcool absolu qui ne laisse que les matières étrangères.

Le *magnésium* est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, puis évaporé à sec; le résidu que laisse l'eau acidulée d'acide chlorhydrique est de la silice, mélangée parfois de paillettes de silicium. Si l'on veut rechercher le charbon dans ce résidu, on le sèche, puis on l'introduit dans une nacelle de porcelaine que l'on place dans un tube de verre ou de porcelaine pouvant être porté au rouge. On fait passer alors un courant d'oxygène, et l'on reçoit le gaz au sortir du tube dans de l'eau de chaux. Si la matière contenait du charbon, il passe à l'état d'acide carbonique, et celui-ci donne avec la chaux un précipité blanc caractéristique de carbonate de chaux.

VI. — Alliages d'or, d'argent et de cuivre.

239. L'alliage est réduit en lames minces; s'il contient plus de 75 pour 100 d'or, on le traite par l'eau régale qui dissout l'or et le cuivre et laisse l'argent à l'état de chlorure. On évapore de

manière à se débarrasser presque complètement des acides libres et l'on étend d'eau : le chlorure d'argent reste insoluble et facile à reconnaître. Le liquide clair, chauffé avec de l'acide oxalique ou du sulfate de protoxyde de fer, déposera à l'état de métal très divisé tout l'or qu'il contient ; quant au cuivre, on le reconnaîtra dans la liqueur filtrée à l'aide de l'acide sulfhydrique qui le précipitera sous la forme de sulfure noir.

240. Si l'alliage renferme moins de 20 centièmes d'or, on le traite par l'acide nitrique qui ne dissout que le cuivre et l'argent. On sépare l'or par le filtre, l'argent est précipité dans la liqueur filtrée par un excès d'acide chlorhydrique, le cuivre reste dans la dissolution.

241. Enfin si l'alliage contient entre 20 et 75 centièmes d'or, l'acide nitrique ne dissout pas tout l'argent ; l'eau régale n'enlève pas tout l'or, car il se recouvre d'une épaisse couche de chlorure d'argent qui le protège. Le mieux est d'employer alors le procédé suivant, qui est d'ailleurs applicable à un alliage contenant les trois métaux en proportions quelconques : l'alliage réduit en lames minces est chauffé dans une large capsule avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé et que l'acide commence à se volatiliser ; l'or reste inattaqué. On traite par une grande quantité d'eau bouillante qui dissout les sulfates d'argent et de cuivre, et dans cette liqueur on reconnaît encore l'argent à l'aide de l'acide chlorhydrique, le cuivre avec l'hydrogène sulfuré.

On peut faire ainsi l'analyse qualitative de l'or et de l'argent natifs.

CHAPITRE IX.

MATIÈRES CALCAIRES

242. **Calcaires. Pierres à chaux, marbres, calcaires de toute nature.** — Les calcaires, formés pour la plus grande partie de carbonate de chaux, peuvent renfermer un grand nombre

d'autres substances en quantités plus ou moins considérables. Une simple analyse qualitative de ces calcaires peut fournir souvent des renseignements très utiles sur la nature de la chaux qu'on en peut retirer, et sur les divers usages auxquels ils sont propres. Dans tous les cas, du reste, cette recherche qualitative doit précéder une analyse élémentaire complète.

Outre le carbonate de chaux, on peut rencontrer dans les calcaires les composés ci-après :

Carbonate de magnésie,	Silice,
— de protoxyde de fer,	Silicates,
— — de manganèse,	Alcalis,
Sesquioxyde de fer,	Pyrites,
Alumine,	Matières organiques et eau.

243. Un calcaire qui renferme des matières bitumineuses ou organiques, est en général de couleur foncée. Quand on en chauffe une petite quantité dans un tube de verre, il dégage des fumées empyreumatiques. On peut aussi reconnaître la présence du bitume en traitant la matière réduite en poudre par de l'alcool, de l'éther, ou un mélange de ces deux liquides; la liqueur évaporée laisse la substance bitumineuse comme résidu. Si le calcaire ne renferme que de l'eau comme matière volatile, quand on le chauffe au fond du tube, il abandonne cette eau qui se condense en gouttelettes sur les parois.

244. Pour savoir si le calcaire renferme des alcalis, on en prend de gros morceaux que l'on cuit dans un foyer alimenté par du charbon en les maintenant une demi-heure à la chaleur blanche, de manière à décomposer totalement l'argile qui renferme les alcalis. On enlève avec soin les cendres qui peuvent adhérer à la masse calcinée, on la réduit en poudre et on l'épuise par l'eau. Dans la liqueur filtrée on précipite la chaux, en ajoutant du carbonate d'ammoniaque, portant à l'ébullition et filtrant; la liqueur limpide évaporée à sec, en présence d'acide chlorhydrique en excès, donne un résidu qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque, et des chlorures de potassium et de sodium, si la chaux renfermait

des alcalis. Ce résidu placé dans une petite capsule de porcelaine ou de platine, est chauffé au rouge sombre de manière à volatiliser entièrement le chlorhydrate d'ammoniaque, et, s'il reste quelque chose de fixe, ce sont des chlorures alcalins. On a indiqué déjà, n° 79, comment, à l'aide du bichlorure de platine, on recherche la potasse et la soude dans un mélange de chlorures de potassium et de sodium.

245. Quand le calcaire contient de la pyrite, celle-ci peut avoir une grande influence sur la nature de la chaux qu'il fournit. Dans un grand nombre de cas, les matières à ciment appartiennent aux lias, et renferment des bitumes et de la pyrite; certains fossiles ont été complètement transformés en pyrite par l'action réductrice que les matières organiques exercent sur le sulfate de chaux. Quand on calcine ces calcaires, la pyrite abandonne son soufre qui devient acide sulfureux; celui-ci donne avec la chaux du sulfite, et par oxydation, du sulfate de chaux. C'est ainsi que certains calcaires renferment une quantité notable de plâtre. Comme ce dernier fait prise avec l'eau, on conçoit que s'il y en a 5 à 6 centièmes dans le ciment, il puisse exercer de l'influence sur la prise de ce ciment.

La pyrite étant insoluble dans les acides, on traite par l'acide chlorhydrique étendu le calcaire à analyser. Le résidu lavé sur un filtre est introduit dans un petit ballon avec le filtre, et l'on verse dessus une dissolution d'acide hypochloreux. Celui-ci brûle immédiatement le filtre qu'il transforme en eau et acide carbonique, la pyrite est rapidement attaquée, le bitume, s'il y en a, est décomposé, et la matière, d'abord d'un gris plus ou moins foncé, devient blanche. On fait bouillir jusqu'à ce que la dissolution ne sente plus le chlore, et on la rend franchement acide avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on filtre et l'on ajoute du nitrate de baryte. Si, au bout de huit à dix heures, on n'observe la formation d'aucun précipité de sulfate de baryte, on en peut conclure que le calcaire ne renfermait pas de pyrite.

246. Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique et que l'acide

hypochloreux a laissé inattaqué est de l'argile, du sable siliceux, ou un mélange de ces deux substances. On le fond dans un creuset de platine avec un excès de carbonate de soude ; on reprend par l'eau la masse fondue, et l'on rend la liqueur acide par l'acide acétique. On évapore à sec, afin de rendre la silice complètement insoluble, et l'on reprend par de l'eau aiguisée d'acide acétique ; la silice reste ; la liqueur filtrée peut contenir de l'alumine, ce dont on s'assure à l'aide de l'ammoniaque qui la précipite immédiatement.

La silice, lorsqu'elle est pure, doit se dissoudre dans l'acide fluorhydrique sans laisser aucun résidu.

247. Il nous reste à rechercher maintenant les carbonates de magnésie, de fer et de manganèse, ils se trouvent avec la chaux dans la dissolution primitive du calcaire par l'acide chlorhydrique étendu. On fait bouillir cette liqueur avec quelques gouttes d'acide azotique, pour amener au maximum d'oxydation le fer qu'elle renferme et que l'on précipite alors par l'ammoniaque en excès. Le liquide filtré. additionné de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, donne un dépôt couleur de chair s'il y a du manganèse; enfin la liqueur ammoniacale filtrée de nouveau et mélangée de phosphate de soude donnera, s'il y a de la magnésie, un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien. La précipitation de ce sel est complète au bout de vingt-quatre heures (surtout si l'on a soin de frotter les parois du vase avec une baguette de verre, ce qui détermine le dépôt de cristaux sur les parties frottées). Si au bout de ce temps le précipité n'a pas apparu, on en doit conclure que le calcaire était exempt de magnésie.

248. Si le calcaire renferme des silicates autres que le silicate d'alumine qui constitue l'argile, ils se trouvent dans le dépôt laissé insoluble par l'acide hypochloreux. On lave bien ce dépôt et on le traite, dans une capsule de platine, par de l'acide fluorhydrique. Tout se dissout par l'action de la chaleur. On ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on évapore pour chasser complètement l'acide hydrofluosilicique formé et l'acide fluorhydrique en excès.

Les bases des silicates sont transformées en sulfates qu'il n'y a plus qu'à dissoudre dans l'eau, et l'on procède à la recherche des bases contenues dans ces sulfates dissous.

249. **Recherche de la chaux libre dans les ciments, etc.** — Il est souvent intéressant de savoir si un ciment ou une chaux hydraulique contient toute sa chaux combinée avec de la silice ou de l'alumine, ou bien s'il y en a en excès, par conséquent en liberté. Le moyen de s'en assurer consiste à réduire la matière en poudre fine et à l'introduire dans un petit flacon de 100 à 150 centimètres cubes fermé avec un bon bouchon. On verse dans le flacon une dissolution moyennement concentrée d'azotate d'ammoniaque chaude; on agite quelque temps et on laisse les matières en contact pendant un temps plus ou moins long selon l'état d'agrégation et l'aspect de la substance. Le nitrate d'ammoniaque transforme la chaux libre en nitrate de chaux qui se dissout. On laisse déposer, puis on décante la liqueur. En lui ajoutant alors de l'oxalate d'ammoniaque, on obtient, si la matière considérée renfermait de la chaux libre, le précipité caractéristique d'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique.

La même méthode appliquée à un échantillon de chaux permet de reconnaître si elle est de bonne qualité. Si le résidu insoluble dans le nitrate d'ammoniaque est considérable, et s'il fait effervescence avec les acides étendus, la chaux a été mal cuite et contient encore une quantité plus ou moins notable de carbonate non décomposé, indépendamment des impuretés et des matières étrangères que le calcaire pouvait contenir.

250. **Chaux hydrauliques.** — Elles se distinguent des chaux ordinaires, grasses ou maigres, par les caractères suivants : elles ne foisonnent pas et elles absorbent l'eau sans augmenter beaucoup de volume, et sans dégager une quantité considérable de chaleur. Mises en pâte avec l'eau et recouvertes de ce liquide, la masse acquiert peu à peu une grande solidité; les chaux hydrauliques artificielles ou naturelles sont solubles entièrement dans les acides.

251. *Procédé pratique pour reconnaître le degré d'hydraulicité d'une chaux.* — On éteint la chaux à essayer avec très peu d'eau, et on la pétrit de manière à en faire une pâte forte ; la masse s'échauffe par suite de la combinaison avec l'eau, et quand elle est refroidie on en forme une boule de 5 à 6 centimètres de diamètre que l'on place dans un verre à pied. On la tasse en frappant la main avec le pied du verre jusqu'à ce que la surface supérieure de la chaux soit sensiblement plane, et on la recouvre alors d'une couche d'eau qui s'étend jusqu'au tiers environ de la profondeur du verre.

Une chaux moyennement hydraulique doit faire prise au plus tard huit ou dix jours après son immersion ; une chaux éminemment hydraulique du second au sixième jour : d'une manière générale, la qualité de la chaux est en raison du temps qu'elle met à faire prise, pourvu qu'elle soit, bien entendu, mise en pâte avec la même quantité d'eau.

252. *Essai des matériaux hydrauliques dans l'eau de mer.* — On essaye les composés hydrauliques, mortiers, ciments, etc., capables de résister à l'eau de mer, en les tenant plongés dans une solution étendue de sulfate de magnésie. Des expériences comparatives ont prouvé que quelques jours ou quelques mois d'épreuve au laboratoire correspondent aux résultats d'une ou de plusieurs années à la mer. Tout composé attaqué en moins de dix mois au laboratoire, se détruit insensiblement dans les eaux de mer où les constructions ne se recouvrent pas d'incrustations.

253. **Pierres gélives.** — Ce sont des pierres poreuses que l'eau imbibe avec facilité. Sous l'influence de la gelée cette eau en se solidifiant augmente de volume et fait éclater la pierre qui, après un certain nombre d'alternatives de pluie et de gelée, peut être entièrement détruite. Il est donc très important de pouvoir déterminer à l'avance si une pierre destinée à des constructions est gélive ou si elle ne l'est pas, c'est-à-dire si elle pourra résister aux influences destructrices combinées de l'humidité et de la gelée. On arrive à résoudre la question en soumettant les pierres à l'action

d'une dissolution bouillante de sulfate de soude, qui dilate la pierre et la pénètre à peu près comme l'eau pluviale. Celle-ci en se congelant presse contre les parois des pores de la pierre qu'elle fait éclater; de même, le sel qu'on introduit sous forme de dissolution dans la pierre, produit sur elle, quand il se solidifie, un effet tout à fait comparable, si bien que l'un des phénomènes peut servir à étudier l'autre.

254. *Essai d'une pierre, tendant à reconnaître si elle est gélive ou non.* — On choisit un certain nombre d'échantillons de la pierre à éprouver, différents par la couleur, le grain ou l'aspect, et on les taille en cubes de 5 à 6 centimètres de côté, à surfaces nettes et à arêtes vives. D'autre part on prépare une dissolution de sulfate de soude saturée à froid, puis on la chauffe dans une capsule de porcelaine. Quand elle bout, on y plonge les cubes entièrement, sans qu'ils se touchent, et l'on continue à faire bouillir pendant une demi-heure environ. On ne doit pas prolonger la durée de l'ébullition davantage, car on risquerait alors de dépasser les effets de la gelée. On retire les cubes que l'on suspend par des fils à une barre horizontale, et sous chacun d'eux on dispose un vase plein de la dissolution dans laquelle ils ont bouilli et qui a été décantée pour la rendre claire. Au bout de vingt-quatre heures les pierres sont recouvertes d'une efflorescence d'aiguilles de sulfate de soude; on les plonge dans la dissolution placée au-dessous d'elles pour faire tomber ces aiguilles, on les suspend de nouveau, et l'on recommence plusieurs fois cette opération. Si la pierre n'est pas gélive, les efflorescences salines n'entraînent rien avec elles; dans le cas contraire, elles détachent des fragments de pierre que l'on retrouve au fond des vases, et le cube perd ses arêtes vives et ses angles. L'essai dure cinq jours à partir du moment où les aiguilles salines apparaissent pour la première fois sur la pierre.

255. Il est très important d'employer une dissolution de sulfate de soude saturée à froid et d'arrêter l'essai après le cinquième jour. L'expérience a établi, en effet, que des pierres non gélives peuvent se déliter quand on les soumet pendant un plus long temps à l'ac-

tion du sel, et surtout quand on emploie une dissolution de sulfate saturée à chaud. La pierre la plus gélive sera celle qui, dans le même temps, aura abandonné le plus d'éclats, les pierres que l'on compare entre elles étant soumises toutes à l'action de la même liqueur.

256. Le même mode d'essai est applicable à l'examen des marbres, des mortiers, des poteries, des briques, etc. En particulier, il permet de reconnaître parmi ces dernières celles qui, étant imparfaitement cuites, sont sujettes à se réduire progressivement en poudre par l'action de la gelée, quelle que soit d'ailleurs la nature de la terre qui les constitue.

CHAPITRE X

SILICATES

257. Les matières silicatées contiennent une grande partie des substances vulgairement désignées sous le nom de pierres; la plupart sont inattaquables par les acides, et pour les rendre attaquables, on modifie leur composition en les chauffant avec de la chaux. Les matières que l'on rencontre le plus souvent dans les substances pierreuses, comme, par exemple, les gneiss, les porphyres, les granits, etc., sont avec la silice, le fer, l'alumine, la chaux, la magnésie, les alcalis et le manganèse.

258. On réduit le silicate en poudre impalpable dans un mortier d'agate et, s'il est très dur, dans un mortier d'acier, puis on passe la poussière minérale au tamis de soie. Si la matière a été pulvérisée dans le mortier d'acier, il faut passer dans la poudre un barreau aimanté, pour enlever les parcelles d'acier arrachées au mortier, ou bien la laver à l'acide azotique, puis à l'eau et la sécher. Cela fait, on la mélange avec une quantité de chaux telle, qu'après l'attaque la matière pulvérisée donne avec les acides un dépôt de silice gélatineuse.

La pratique a montré que pour rendre le verre à bouteilles attaquable, il faut lui ajouter de 10 à 20 centièmes de son poids de chaux, et un peu plus pour le verre à vitres. Les pyroxènes, la wollastonite, en exigent environ 35; le feldspath orthose, 55; les matières très chargées d'alumine et de silice, comme le disthène, 75. En général, la quantité de chaux à ajouter est proportionnelle à la quantité de silice que l'on suppose exister dans la matière; dans l'incertitude il est préférable de mettre la chaux en léger excès : on l'ajoute à la matière pulvérisée sous la forme de carbonate de chaux pur.

259. On mélange intimement le silicate en poudre avec le carbonate de chaux, puis on chauffe le tout pendant quinze ou vingt minutes dans un petit creuset de platine, de manière que l'acide carbonique se dégage et que la chaux réagisse sur le silicate sans fondre; on chauffe ensuite plus fortement à la lampe-forge de M. Deville ou dans le petit four Leclercq et Forquignon, chauffé au gaz (voy. plus loin nos 265, 266), de manière à fondre la substance et à la transformer en un verre homogène, et transparent quand il est incolore. On détache ce verre du creuset, on le pulvérise, puis on le mouille avec de l'eau dans une capsule de porcelaine, enfin on ajoute de l'acide azotique en remuant constamment avec une baguette de verre, pour éviter la prise en masse. La capsule est alors chauffée au bain de sable et l'on évapore doucement son contenu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide nitrique et qu'il commence à se former des vapeurs nitreuses.

Si la matière renferme du fer ou du manganèse, il faut attendre que la teinte soit uniformément rouge ou noire; on verse alors dans la capsule une dissolution d'azotate d'ammoniaque, on la recouvre d'un entonnoir et l'on continue de chauffer. Si après quelques instants on ne perçoit pas nettement l'odeur de l'ammoniaque, on en ajoute quelques gouttes, on agite et l'on s'assure que l'odeur ammoniacale persiste, de manière à bien assurer la précipitation complète de l'alumine; on laisse digérer quelque temps sur le bain de sable, puis on ajoute de l'eau; on filtre, et on lave à l'eau bouillante le résidu insoluble.

260. Cette partie, insoluble dans l'azotate d'ammoniaque, renferme l'alumine, le peroxyde de fer, le manganèse et la silice. On la traite par l'acide nitrique qui dissout les deux premiers, et l'on n'a plus qu'à les rechercher dans la dissolution. La silice qui reste est blanche si elle est pure, noire si elle contient du bioxyde de manganèse; pour enlever ce dernier on ajoute de l'acide sulfurique étendu et un cristal d'acide oxalique, puis on chauffe. L'acide oxalique réduit le bioxyde de manganèse à l'état de protoxyde soluble dans l'acide sulfurique, on lave, la silice reste pure sur le filtre, et le manganèse passe dans la liqueur où l'on constate facilement sa présence.

261. La dissolution de nitrate d'ammoniaque peut renfermer : chaux, magnésie, potasse, soude, et quelquefois manganèse. L'analyse qualitative d'une pareille liqueur ne présente aucune difficulté. Cela revient à chercher les bases dans un mélange de sels dissous.

262. Les silicates peuvent renfermer parfois des matières volatiles, de l'eau ou du fluor. L'eau s'échappe habituellement au rouge; cependant M. Delesse a montré que les matières talqueuses ne la perdent qu'au rouge-blanc. On constate sa présence en chauffant un peu de la matière au fond d'un tube de verre, sur les parois froides duquel se déposeront des gouttelettes d'eau provenant de la condensation de la vapeur.

263. Certains minéraux silicatés contiennent en quantité notable du fluor ou des fluorures, tels sont la topaze, les micas; le fluor pouvant se trouver d'ailleurs à l'état de fluorure de bore, de fluorure de silicium, ou de fluorures alcalins. Pour reconnaître le fluor, ce qu'il y a de mieux à faire est de mélanger la matière avec du bisulfate de potasse, de broyer le tout dans un petit mortier et d'introduire une faible quantité de la pâte légèrement mouillée dans un petit tube ouvert aux deux extrémités. On place la matière à la partie inférieure du tube, puis on y introduit le dard du chalumeau de manière à chauffer directement le fluorure. Sous l'influence de l'eau il se forme des sulfates alcalins et il se dégage de

l'acide fluorhydrique ou, si la silice est en excès, du fluorure de silicium. Ces gaz se condensent dans les gouttelettes d'eau situées sur les parois du tube, à une petite distance de l'endroit chauffé. Le verre est attaqué, soit par l'acide fluorhydrique, soit par le fluorure de silicium; ce dernier, en effet, au contact de la vapeur d'eau se transforme en acide hydrofluosilicique et silice, et en chauffant la goutte d'eau dans laquelle l'acide se trouve condensé, il attaque le verre pour se dégager sous la forme de fluorure de silicium. Le tube de verre doit avoir été lavé et séché avec un soin extrême, il doit être parfaitement limpide et clair, si l'on veut après l'opération reconnaître qu'il a été attaqué même faiblement, et constater ainsi la présence du fluor en quantité qui peut être très petite.

264. La recherche qualitative du bore est délicate. On mélange la substance avec une petite quantité de fluorure de calcium et de bisulfate de potasse bien purs; la matière légèrement mouillée est placée à l'extrémité d'un fil de platine, et l'on projette sur elle avec le chalumeau la flamme de réduction. Il y a un moment où la matière bouillonne, et où la flamme prend une teinte verte très vive tout à fait caractéristique du bore. Pour bien apercevoir la couleur de la flamme, il est bon de ne pas se mettre au grand jour, mais de s'abriter derrière un carton noir pour empêcher l'accès de la lumière directe.

265. **Lampe-forge de M. H. Sainte-Claire Deville.** — Elle est surtout commode lorsqu'on n'a pas le gaz à sa disposition. Elle se compose d'un flacon à niveau constant, contenant de l'essence de térébenthine et communiquant par le tube *fg* avec la lampe proprement dite. Celle-ci est formée d'un espace annulaire KK′ en cuivre repoussé (fig. 6), fermé de toute part, communiquant par l'ouverture I avec le tube *g*, et avec l'intérieur de la lampe par des trous S′ de 3 à 4 millimètres de diamètre. La pièce de cuivre conique qui constitue l'intérieur de la lampe et porte les trous S′, se termine par une partie horizontale sur laquelle on ajuste une cheminée en tôle, un peu conique et largement découpée

par des ouvertures, de manière à laisser passer une très grande quantité d'air. L'air est amené à l'intérieur de l'appareil par un chalumeau PP', terminé par un ajutage percé d'un trou de grandeur variable, suivant la capacité du creuset que l'on veut chauffer, et dont l'orifice doit être placé à une distance verticale des

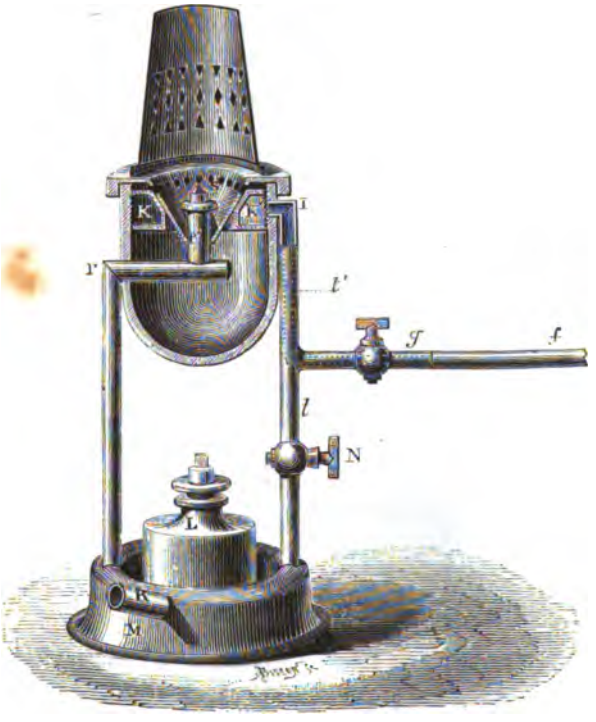


Fig. 6.

orifices S' de 5 millimètres au moins. Le chalumeau communique par le tube R avec une soufflerie qui, par le réservoir M, le robinet N, et le tube *tt'* (pointillé sur la figure), amène également à la surface de l'essence dans l'espace KK', de l'air qui se charge de vapeurs d'essence, entre par les ouvertures S' dans l'intérieur de la lampe, et vient s'enflammer au contact de l'air qui sort par l'orifice supérieur du chalumeau P. On commence par placer la partie inférieure du tube droit du flacon de Mariotte à 5 millimètres exactement au-dessous du niveau des ouver-

tures S', le niveau s'établit dans le flacon et dans la lampe, on ferme alors le robinet *g* et l'on chauffe l'essence de l'espace KK' vers 100 degrés avec la lampe à alcool L; on donne peu à peu le vent par le tube R, et en approchant une allumette des ouvertures de la cheminée, il se forme un jet de flamme rougeâtre et tranquille, si l'essence est suffisamment voisine de 100 degrés; on fait varier la vitesse du vent de manière à avoir la plus haute température possible, puis on ouvre le robinet *g* et l'on continue à souffler. On éteint la lampe en fermant d'abord le robinet qui amène l'air dans le tube R, puis le robinet *g*. Le creuset à chauffer se place sur un triangle de platine au-dessus de la cheminée de tôle.

269. **Four Leclercq et Forquignon.** — Il se compose d'une pièce inférieure en terre réfractaire A (fig. 7), aplatie sur ses parties

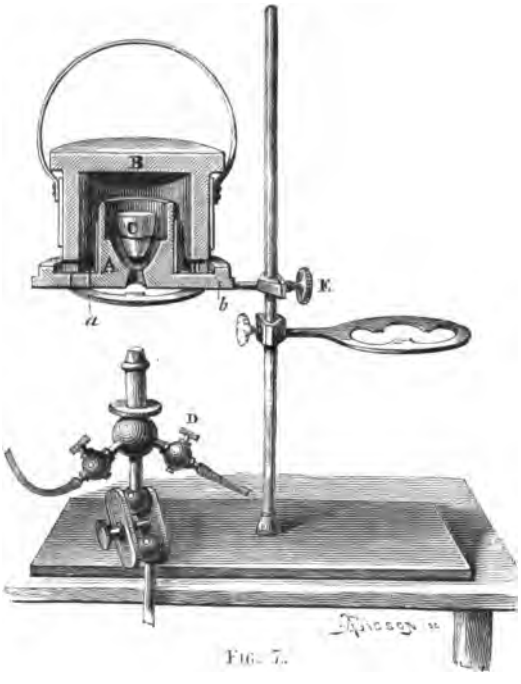


Fig. 7.

latérales en *a*, de manière à constituer un plateau muni d'un léger rebord *b* qui sert à maintenir la pièce supérieure B, cylindre égale-

ment en terre, fermé à la partie supérieure et portant en bas des ouvertures O destinées à donner issue à la flamme et aux gaz de la combustion. La portion centrale de la partie A est un cylindre creusé d'une cavité C munie d'un rebord sur lequel vient s'appuyer le triangle de platine destiné à supporter le creuset, et percé à sa partie inférieure d'une ouverture qui donnera accès à la flamme du chalumeau D. Tout l'appareil est placé sur un support de fonte E, qui permet de régler la distance au chalumeau de manière à obtenir la température la plus élevée possible. Si l'on remplace le capuchon par un tube à prise d'air dont la forme cintrée oblige à placer le chalumeau horizontalement, on peut en quelques minutes atteindre dans le four une température de 1700 à 1800 degrés.

On enlève le dôme B et l'on met le creuset en place, puis fermant la prise d'air, on souffle d'abord doucement pour échauffer lentement le creuset, puis de plus en plus fort ; en même temps on ouvre la prise d'air, et l'on règle le gaz de manière que la flamme reste sous le creuset; enfin on pose le dôme, et l'on ménage l'arrivée du gaz de telle sorte que l'on voie sortir à peine l'extrémité de la flamme par les ouvertures inférieures O.

CHAPITRE XI

ARGILES, KAOLINS, PHOSPHATES

267. La méthode précédente d'analyse des silicates peut être appliquée à l'étude des argiles. Celles-ci après dessiccation sont mélangées avec un poids égal de carbonate de chaux, puis frittées et fondues. On obtient un verre attaquable par les acides et qu'on traite comme il vient d'être dit.

On peut aussi employer une méthode toute différente, fondée sur ce fait, que toutes les matières alumineuses sont hydratées et solubles dans l'acide sulfurique employé en grand excès, sauf le corindon et le disthène. Ces deux derniers, finement pulvérisés et fondus avec la moitié de leur poids de chaux, deviennent attaquables par les acides.

Les argiles peuvent renfermer les éléments suivants :

Silice,	Soufre,
Alumine,	Titane,
Fer,	Vanadium,
Chaux,	Eau,
Magnésie,	Acide carbonique,
Potasse,	— phosphorique.
Soude,	

268. Une argile parfaitement séchée à 100 degrés peut encore contenir de l'eau qui ne s'échappe qu'à une température plus élevée. On s'en assure en en chauffant une petite quantité, placée au fond d'un tube, jusqu'au rouge sombre. S'il y a de l'eau, elle se condense en gouttelettes sur les parties supérieures de la paroi du tube.

Pour rechercher les carbonates de chaux et de magnésie, on traite l'argile par de l'acide azotique ou par de l'acide chlorhydrique étendus, on filtre et l'on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque, puis de l'oxalate d'ammoniaque qui précipite entièrement la chaux; la liqueur séparée de l'oxalate de chaux est additionnée de phosphate de soude qui, s'il y a de la magnésie, la précipite lentement à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

269. Les acides étendus peuvent aussi enlever à l'argile un peu de phosphate de chaux; dans ce cas, la liqueur filtrée donne avec l'ammoniaque un précipité blanc gélatineux qui trouble la liqueur. Il est indispensable d'employer un acide étendu afin d'être certain qu'on ne dissoudra pas d'alumine. On recueille le précipité sur un filtre, on le dissout dans l'acide azotique, on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque et l'on sature avec de l'ammoniaque dont on met un excès; toute la chaux se précipite et l'acide phosphorique reste dans la liqueur; on y verse du sulfate ammoniacal de magnésie, qui le rassemble à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien insoluble dans la liqueur ammoniacale.

Il est souvent préférable de rendre la liqueur acide par l'acide nitrique, puis d'ajouter un excès de molybdate d'ammoniaque (on dissout 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans un

litre d'eau, puis on verse dans la dissolution un litre d'acide azotique pur du commerce), l'acide phosphorique est immédiatement précipité sous la forme de phospho-molybdate ammoniacal, jaune, insoluble dans l'acide azotique étendu, mais soluble à chaud dans l'ammoniaque.

270. L'argile qui reste sur le filtre après traitement par un acide étendu, est desséchée, puis mélangée dans une capsule de platine avec cinq ou six fois son poids d'acide sulfurique concentré, mêlé du tiers de son poids d'eau. On évapore, en agitant de temps en temps la matière, jusqu'à dégagement abondant de vapeurs acides. Quand l'attaque est complète, on fait tomber la masse dans de l'eau distillée en agitant continuellement de manière à empêcher un échauffement trop considérable; tout se dissout sauf la silice. Il peut arriver cependant que la dissolution soit très lente, ce qui tient à ce que le sulfate d'alumine chauffé avec un excès d'acide sulfurique se dissout difficilement dans l'eau; dans ce cas, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on filtre, la silice reste seule comme résidu.

271. Le liquide filtré contient, à l'état de sulfates, toutes les bases de l'argile, ainsi que l'acide titanique s'il y en a; mais comme ce dernier ne reste dissous qu'à la condition que la liqueur demeurera toujours froide, il suffit de la porter à l'ébullition pour qu'il se dépose sous la forme d'une poudre blanche difficile à filtrer, car elle traverse le papier des filtres. La liqueur débarrassée d'acide titanique contient des sulfates d'alumine, de fer, et des alcalis; on y recherche ces différentes substances comme s'il s'agissait de la détermination des bases d'un mélange de sels dissous.

272. Les argiles peuvent contenir de la pyrite, et il est important de le reconnaître quand elles doivent servir à certaines préparations, comme la fabrication de l'outremer; les argiles pyriteuses sont ordinairement bleuâtres. On traite l'argile délayée dans de l'eau, par une dissolution d'acide hypochloreux ou d'acide hypo-

chlorique (cette dernière obtenue en faisant réagir le chlorate de potasse sur l'acide oxalique) qui la décolorent, en dissolvant les matières organiques et la pyrite, sans dissoudre la chaux. Le sulfure de fer se transforme en sulfate, et, dans la liqueur filtrée, le nitrate de baryte donne un précipité blanc de sulfate, si l'argile renfermait de la pyrite, et du soufre par conséquent.

273. Enfin les matières argileuses contiennent souvent de faibles quantités de vanadium qui ne peuvent être reconnues qu'à l'aide d'une recherche spéciale. On fond l'argile dans un creuset de fer avec trois fois son poids de soude caustique additionnée de 15 à 20 centièmes d'un nitrate alcalin. La matière fondue est souvent colorée en vert par un peu de manganèse transformé en manganate; on reprend par l'eau, le silico-aluminate de potasse et de soude reste insoluble. On ajoute à la liqueur alcaline quelques gouttes d'alcool et l'on chauffe : tout le manganate est réduit à l'état d'oxyde rouge de manganèse qui se précipite; on laisse déposer et on décante, puis l'on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique de manière à l'en saturer. Le vanadium se transforme en sulfure, qui se combine au sulfure alcalin pour former un sulfure double, ou sulfovanadite alcalin, qui donne à la liqueur une teinte rouge vineux semblable à celle du permanganate de potasse, et tout à fait caractéristique du vanadium.

274. Si l'on veut isoler ce vanadium, on décompose le sulfure de sodium par la quantité d'acide chlorhydrique juste nécessaire, et l'on abandonne la liqueur à elle-même jusqu'à ce que tout l'acide sulfhydrique se soit dégagé. Le vanadium se sépare à l'état de sulfure brun; on le sèche puis on le grille à une température très basse dans une capsule de porcelaine, on obtient ainsi de l'acide vanadique fondu, rouge foncé; cet acide se dissout dans l'acide chlorhydrique en dégageant du chlore et donnant une liqueur rouge qui, par l'action de la chaleur, est partiellement réduite et se colore alors en bleu ou en vert. La recherche du vanadium ne peut s'effectuer que sur 100 grammes au moins de matière.

Cette méthode de recherche est générale pour trouver les matières colorantes des minéraux. Elles proviennent habituellement d'acides minéraux qui, avec les sulfures alcalins, donnent des sulfo-sels solubles et colorés; c'est ainsi qu'on trouve facilement dans le rutile du vanadium et du molybdène.

275. **Calcaires argileux; marnes.** — Ce sont des mélanges à quantités variables d'argile et de carbonate de chaux, avec quelques matières étrangères. En les traitant par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une liqueur dont on fait l'analyse comme si elle provenait d'un calcaire; quant au résidu insoluble, on le traitera comme une argile ordinaire ou comme une matière silicatée.

276. **Phosphates de chaux naturels; coprolithes; os calcinés; cendres de noir animal, etc.** — Ces matières peuvent contenir :

Carbonate de chaux,	Phosphate de chaux,
— de magnésie,	— de fer,
— de manganèse,	— d'alumine,
— de fer,	Pyrite,
Argile,	Sable siliceux.

On introduit dans un ballon 2 à 3 grammes de la substance bien pulvérisée avec une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on fait bouillir pendant une heure environ, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore; les carbonates se transforment en chlorures et se dissolvent, pendant que du carbonate d'ammoniaque se volatilise; on filtre, et dans la liqueur filtrée on recherche les bases qui se trouvaient dans le mélange à l'état de carbonates.

277. Le résidu, insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque, est bien lavé, puis traité par de l'acide azotique étendu de son volume d'eau et bouillant, qui dissout tous les phosphates de fer, d'alumine et de chaux. On filtre; on sursature la liqueur d'ammoniaque qui précipite les phosphates, puis d'acide acétique qui laisse le phos-

phate de chaux insoluble et dissout les deux autres. Le résidu de phosphate de chaux est dissous dans l'acide azotique, et la dissolution additionnée d'oxalate d'ammoniaque pnis ensuite d'ammoniaque; la chaux se précipite à l'état d'oxalate, et le liquide filtré donne avec la liqueur magnésienne un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien, indice certain de la présence de l'acide phosphorique.

La dissolution acétique des deux autres phosphates est mélangée avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, puis avec un peu d'acide tartrique, et enfin saturée d'ammoniaque; en l'abandonnant quelques heures à 60 ou 70 degrés, le fer se dépose entièrement et seul, à l'état de sulfure noir, l'acide tartrique empêchant la précipitation de l'alumine; on sépare le sulfure de fer par le filtre, et dans la liqueur claire, on précipite l'acide phosphorique sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien avec la liqueur magnésienne versée en léger excès.

Pour reconnaître la présence de l'alumine dans le liquide filtré, on l'évapore, puis on calcine le résidu au rouge dans une capsule de platine ouverte pour détruire l'acide tartrique et brûler le charbon qui provient de sa décomposition. Le résidu, mis en digestion sur un bain de sable avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, lui abandonne l'alumine. On décante l'acide, on l'étend d'eau, puis on neutralise par l'ammoniaque : de l'alumine gélatineuse se précipite, s'il y avait du phosphate d'alumine dans la matière considérée.

278. Enfin, la partie insoluble dans les acides peut contenir de l'argile, de la silice et de la pyrite. On la traite par l'acide hypochloreux jusqu'à ce qu'elle soit devenue complètement blanche, et l'on opère à froid pour ne dissoudre aucune partie de l'alumine de l'argile; dans la liqueur décantée on retrouve à l'état de sulfate de fer les éléments de la pyrite.

Le mélange de sable et d'argile contient souvent un peu de peroxyde de fer. Le meilleur moyen d'en faire l'analyse qualitative est de le fondre avec du carbonate de chaux en agissant avec lui comme avec une matière silicatée quelconque.

NSERVATOI
2 a
NCE
(AVEC P
anche 17
DANS L
USI
DE 1
N CEI
Par M.
Professeur à
IR AU VERSO

CHAPITRE XII

TERRE ARABLE

279. Les matières qu'elle renferme sont très variables, aussi bien par leur nature que par leurs proportions respectives. On y doit rechercher des chlorures, sulfates, phosphates, silicates, carbonates, azotates, de différentes bases qui sont le plus ordinairement les alcalis, l'ammoniaque, la chaux, la magnésie, l'alumine, le fer et le manganèse. On y rencontre aussi du sable et des cailloux, puis des matières organiques provenant de la décomposition des débris végétaux et animaux.

La terre arable constitue le sol proprement dit et ne doit pas être confondue avec celle qui forme le sous-sol.

Pour examiner une terre, on en prend un échantillon sur un certain nombre de points, après avoir soigneusement nettoyé la surface du sol pour enlever les détritus de toute nature qui peuvent la recouvrir accidentellement; on fait en chaque point un trou à parois aussi verticales que possible, de la profondeur des labours en usage dans le pays, puis on enlève par tranches verticales, des couches parallèles pesant de 1 à 5 kilogrammes. On les place sur une toile, et l'on réunit les échantillons pris en différents points; on mélange le tout aussi intimement que possible, puis on en retire un échantillon destiné à l'analyse et qu'on laisse sécher à l'air libre. On opère exactement de même quand il s'agit d'obtenir un échantillon du sous-sol.

280. On prend de 1 à 2 kilogrammes de terre séchée à l'air, et on la chauffe avec de l'eau à 80 degrés environ pendant plusieurs heures, on filtre; l'on lave bien la terre à l'eau bouillante, et on évapore la liqueur filtrée de manière à la ramener à son volume primitif. On a là tous les éléments de la terre, solubles dans l'eau. On divise cette liqueur en deux parties : dans l'une on recherche les bases et l'on y trouve le plus souvent les alcalis, la chaux, la magnésie, l'alumine, enfin les protoxydes de fer et de manganèse;

dans la seconde partie de la liqueur on précipite les bases à l'aide du carbonate de soude pur à la température de l'ébullition, puis on filtre, on neutralise avec de l'acide acétique et l'on y recherche les acides : ceux qu'on y rencontre le plus souvent sont les acides chlorhydrique, sulfurique, silicique et phosphorique.

281. Cela fait, on retire 50 à 100 grammes du résidu terreux insoluble dans l'eau, on l'introduit dans un petit ballon, et l'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé ; on fait bouillir pendant quelques instants en agitant fréquemment, puis on filtre. Afin d'éviter des liqueurs colorées et chargées de matières organiques qui viendraient troubler les réactions, il est bon, quand le sol est riche en matières organiques, de calciner quelque temps au contact de l'air le résidu insoluble dans l'eau, avant de le traiter par l'acide chlorhydrique. Celui-ci dissout des carbonates, des phosphates et des silicates. On divise la liqueur en deux portions, et l'on recherche dans l'une d'elles la chaux, la magnésie, l'alumine, le protoxyde de manganèse, les oxydes de fer et les alcalis ; dans la seconde on trouvera les acides sulfurique, phosphorique et silicique, après s'être débarrassé des bases par le carbonate de soude et la filtration.

Le résidu insoluble dans les acides étendus est formé d'argile, et de petits fragments de quartz, feldspaths, micas, hornblende, etc., provenant des roches désagrégées. L'examen à la loupe ou au microscope fournit souvent sur leur nature d'utiles renseignements. Si l'on veut les décomposer pour en faire une analyse complète, il faut traiter ce résidu par le carbonate de chaux, comme il a été indiqué pour les silicates.

Un traitement spécial est nécessaire quand il s'agit de déceler dans le sol la présence de l'acide nitrique, celle de l'ammoniaque ou de l'arsenic.

282. 1° *Ammoniaque.*—On introduit la terre dans un ballon d'un litre fermé par un bon bouchon de liège et portant un tube deux fois recourbé à angle droit ; le tube se rend dans un vase contenant 15 à 20 centimètres cubes d'une dissolution étendue d'acide chlor-

hydrique ; on verse sur la terre une solution moyennement concentrée de soude, puis on fait bouillir de manière à distiller environ la moitié du liquide. On évapore doucement le produit distillé, et dans la liqueur concentrée on ajoute un léger excès de chlorure de platine. On évapore à sec, on reprend par l'eau alcoolisée qui enlève le sel de platine en excès, et le résidu, s'il y en a un, est jaune : c'est du chloroplatinate d'ammoniaque formé par l'ammoniaque contenue dans la terre examinée.

283. 2° *Acide azotique.* — On épuise la terre par l'eau, on concentre la liqueur filtrée de manière à réduire son volume à 20 ou 30 centimètres cubes, et l'on ajoute à ce résidu le quart de son volume d'acide sulfurique pur et concentré ; si l'on fait alors couler à la surface du liquide quelques gouttes d'une solution saturée de sulfate de protoxyde de fer, on obtient, selon la quantité d'acide nitrique que la dissolution renferme, une coloration rouge pourpre ou brun noir.

On peut aussi ajouter à la liqueur concentrée quelques gouttes d'eau colorée par du sulfate d'indigo, puis de l'acide chlorhydrique récemment bouilli, pour le bien priver de toute trace de chlore ; on porte enfin la liqueur à l'ébullition, et pour peu qu'elle contienne d'acide azotique, le sulfate d'indigo est décoloré et la dissolution devient incolore.

284. 3° *Arsenic.* — On délaye une certaine quantité de terre avec de l'eau distillée de manière à en faire une bouillie claire, que l'on rend fortement alcaline en y versant une dissolution de potasse pure. On fait bouillir pendant une demi-heure en agitant constamment, puis on filtre le liquide sur une toile, et on lave avec un peu d'eau bouillante le précipité. La liqueur séparée est rendue acide à l'aide d'acide sulfurique en excès, puis filtrée, et évaporée à sec dans une capsule de porcelaine. Le résidu, calciné légèrement dans la capsule afin de détruire les matières organiques, est traité par de l'eau bouillante que l'on filtre chaude, la majeure partie du sulfate de potasse se dépose par refroidissement pendant que l'arsenic reste dans les eaux mères. On introduira

celles-ci dans l'appareil de Marsh, ou bien on les traitera par un courant d'hydrogène sulfuré, de manière à séparer d'abord l'arsenic à l'état de sulfure, comme cela sera indiqué plus loin (*Recherche de l'arsenic dans les empoisonnements*).

285. La présence de l'*acide carbonique* dans un sol est indiquée par l'effervescence que la terre donne avec de l'acide chlorhydrique étendu ; on le reconnaît du reste en le faisant arriver dans un tube contenant de l'eau de chaux.

Quand on recherche les matières solubles dans l'eau, il faut porter son attention d'une manière toute particulière sur l'existence du *sulfate de protoxyde de fer* et du *sel marin*, dont un excès rend très promptement le sol stérile. L'abondance des précipités que l'on obtient lors de la recherche qualitative de ces substances, fournit à elle seule des indications intéressantes sur la quantité approximative que le sol en contient.

La *pyrite* que l'on rencontre fréquemment dans certains sols argileux appartenant notamment aux couches des argiles bleues du lias, est une autre cause de stérilité des terres. Ces pyrites, en effet, s'oxydent à l'air et se transforment en sulfate de protoxyde de fer, qui, s'il dépasse une certaine quantité, rend le sol infertile. On reconnaît la pyrite en traitant la terre d'abord par l'acide azotique étendu, puis le résidu par l'acide hypochloreux; la liqueur filtrée et bouillie contient alors de l'acide sulfurique et du fer que l'on sait facilement y reconnaître (n° 276).

CHAPITRE XIII

CENDRES DES VÉGÉTAUX

286. Quand il ne s'agit que d'une analyse qualitative la préparation des cendres n'exige pas de grandes précautions; toutefois il faut s'attacher à brûler la matière organique à la plus basse température possible, on évite alors presque complètement la réduction des sulfates par le charbon. Il faut en même temps ne

renouveler que lentement l'atmosphère gazeuse dans le creuset où la combustion s'effectue, afin d'éviter que le courant d'air qui le traverse n'enlève une portion notable des sels volatils à la température à laquelle on opère, les chlorures alcalins par exemple. On prend donc, s'il s'agit de graines, d'herbes, etc., une cinquantaine de grammes de matière séchée à l'air libre ou à 100 degrés, et on les carbonise complètement dans un creuset de platine ou de porcelaine; on continue de chauffer à une température aussi basse que possible, mais longtemps prolongée, en fermant incomplètement l'ouverture du creuset avec son couvercle; l'air circule ainsi lentement dans son intérieur et l'on attend que les dernières traces de charbon ayant disparu, les cendres soient complètement blanches. Pour les bois qui sont généralement pauvres en principes minéraux, et qui par suite laissent peu de cendres, il vaut mieux opérer sur 100 grammes de matière sèche.

Certaines substances ont besoin d'être carbonisées d'abord en vase clos parce qu'elles décrépitent quand on les chauffe: telles sont les graines des céréales. On commence donc par les chauffer au-dessous du rouge sombre dans un creuset fermé, puis on les pulvérise et l'on termine l'incinération en déplaçant le couvercle du creuset de manière à permettre la circulation de l'air.

287. Les éléments que les cendres renferment ne varient que par leurs proportions, dans les différentes parties d'un même végétal et dans les différents végétaux. Il faut noter cependant que les graines renferment beaucoup plus d'acide phosphorique que les autres parties de la plante, et que, de même, certaines substances se trouvent dans quelques familles végétales de préférence. Ainsi, l'alumine est un principe constituant essentiel des cendres des lycopodiacées et ne se trouve guère que là; on ne trouve le fluor que dans les tiges d'un petit nombre de graminées et cette classe est remarquable par la grande quantité de silice que la plante entière contient; l'iode, le brome sont propres surtout à certaines plantes marines; enfin quelques cendres renferment des traces de cuivre, d'acide titanique, mais ce sont là des exceptions. La silice est presque toute à l'état libre, et la petite quantité qu'en en trouve sous la forme

de silicate provient probablement de ce que, pendant l'incinération, la silice libre du végétal a réagi sur les sels alcalins ou alcalino-terreux.

Les matières le plus habituellement contenues dans les cendres, sont les alcalis, la chaux, la magnésie, le sesquioxyde de fer et le protoxyde de manganèse; puis le chlore, les acides sulfurique, carbonique et silicique; quelquefois du fluor.

Le manganèse, quand il existe, est toujours en quantité très petite, la méthode déjà indiquée (n° 217), fondée sur l'emploi du minium et de l'acide azotique, est la plus sensible pour découvrir sa présence.

288. Les cendres sont traitées par de l'acide azotique étendu, et la liqueur filtrée peut renfermer toutes les substances ci-dessus énumérées; on la divise en deux parties, pour rechercher dans l'une les bases, dans l'autre les acides, comme on l'a déjà expliqué.

L'acide azotique laisse parfois un résidu insoluble plus ou moins considérable; c'est, en particulier, le cas que présentent les graminées. Ce résidu est formé de silicates insolubles. Le mieux est de le traiter dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique en excès, qui détruit les silicates et dissout la silice en dégageant du fluorure de silicium. On évapore à sec, après avoir ajouté de l'acide sulfurique, de manière à chasser l'excès d'acide fluorhydrique et à transformer les fluorures en sulfates, puis on reprend par l'eau qui doit tout dissoudre. Il reste à rechercher les bases dans la liqueur.

CHAPITRE XIV

ANALYSE DE QUELQUES MINERAIS

I. — Minéraux sulfurés.

289. *Pyrites de fer, pyrites cuivreuses, blende, galène, etc...* — Ces matières sont en général difficilement et très incomplètement attaquables par les acides; l'acide nitrique concentré lui-même n'arrive pas à dissoudre le soufre complètement, et il s'en sépare

toujours une partie inoxydée sous la forme de poudre jaune ou de gouttelettes limpides ; d'un autre côté, l'attaque au carbonate de soude est très lente. Le meilleur procédé pour les dissoudre est dû à M. H. Sainte-Claire Deville ; le minéral, très finement pulvérisé et passé au tamis fin, est mis en suspension dans de l'eau où l'on fait arriver un courant d'acide hypochloreux ou d'acide hypochlorique ; l'acide hypochloreux, préparé d'avance par le procédé de Pelouze (n° 12), peut s'ajouter directement en solution plus ou moins concentrée à la liqueur. On peut aussi l'obtenir gazeux en chauffant un lait de carbonate de chaux dans lequel on a fait passer un courant de chlore jusqu'à refus :

$$CaO,CO^2 + H^2O + 4Cl = Cl^2O,H^2O + CO^2 + CaCl^2 + 5,4^{cal}.$$

L'acide hypochlorique s'obtient en chauffant au bain-marie, dans un tube de verre muni d'un tube de dégagement, un mélange intime de 600 grammes d'acide oxalique pour 150 de chlorate de potasse. A l'aide de ces acides on dissout intégralement la pyrite et l'on n'a plus qu'à en rechercher les éléments dans la liqueur. Il est bien entendu que le minerai sulfuré a été débarrassé avec le plus grand soin de sa gangue, qui pourrait introduire dans l'analyse du quartz ou d'autres matières silicatées inattaquables par les acides hypochlorique ou hypochloreux. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution pour chasser l'excès d'acide hypochloreux, il peut arriver que la liqueur se trouble ; dans ce cas, l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique suffit pour l'éclaircir. Il est même préférable, dans tous les cas, d'ajouter, avant de chauffer, un peu d'acide chlorhydrique, qui facilite le dégagement de l'acide hypochloreux.

290. Les minéraux sulfo-arséniés, tels que le *mispickel*, l'*argent rouge*, le *cuivre panaché*, peuvent être traités de la même manière ; l'arsenic aussi bien que le soufre est oxydé. Si, dans la liqueur débarrassée de son excès d'acide hypochloreux, on fait passer un courant très lent d'acide sulfhydrique (obtenu par l'action de l'acide sulfurique très dilué sur le sulfure de fer artificiel en gros mor-

ceaux), l'arsenic se précipite à l'état de sulfure jaune, mais il faut souvent plusieurs jours pour qu'il soit entièrement précipité. Avec le sulfure d'arsenic, peuvent se déposer d'autres sulfures métalliques ; on les sépare, comme on l'a dit à propos de la recherche des bases dans une dissolution métallique, et l'on continue l'analyse comme au cas d'un mélange de sels solubles dans l'eau.

II. — Minerais de platine.

291. Ils peuvent contenir : platine, palladium, iridium, rhodium, ruthénium, osmium, osmiure d'iridium, or, fer, cuivre et sable.

On commence par laver le minerai à l'acide chlorhydrique étendu, qui enlève les matières carbonatées s'il y en a, puis on le fait digérer quelques heures avec de l'eau régale faible qui dissout l'or et un peu de platine ; la liqueur filtrée est évaporée doucement à sec pour chasser l'excès d'acide, et reprise à l'ébullition par de l'eau chargée d'acide oxalique, qui précipite l'or sous la forme d'une poudre violet foncé.

292. Cela fait, on attaque le minerai par l'eau régale concentrée et bouillante que l'on renouvelle tant qu'elle dissout quelque chose. On filtre la liqueur acide, on l'évapore à siccité et l'on reprend le résidu par de l'acide nitrique étendu, puis on ajoute un excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme un précipité qui renferme du chloroplatinate, du chloro-iridate d'ammoniaque et du chlorure double de palladium et d'ammonium ; car, en présence de l'acide nitrique, le palladium est, au moins en partie, à l'état de bioxyde. On lave le précipité, on le sèche et on le calcine : on obtient ainsi à cause de l'oxydation superficielle de l'iridium, une masse noire qu'on chauffe avec de l'acide nitrique ; celui-ci ne dissout que le palladium, on filtre, on sature l'excès d'acide par de la soude et l'on ajoute à la liqueur une solution saturée de cyanure de mercure qui, s'il y a du palladium, le précipite sous la forme d'un dépôt blanc de cyanure de palladium, se rassemblant avec facilité, surtout si l'on élève vers 60 ou 80 degrés la température du liquide. Une fois le palladium éliminé, on traite la masse par de

l'eau régale faible qui ne dissout que le platine ; la liqueur donne alors, avec le chlorhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune. La portion insoluble dans l'eau régale faible est de l'iridium.

293. La liqueur de laquelle on a précipité du palladium, du platine et de l'iridium par le chlorhydrate d'ammoniaque, peut contenir encore du palladium à l'état de protoxyde, du rhodium, du fer et du cuivre ; on l'évapore à sec et l'on introduit le résidu avec un excès de soufre en morceaux dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle ; celui-ci est placé dans un creuset de terre et, entre les deux, on met du charbon concassé, puis on chauffe le tout fortement en commençant par le haut. Le chlorhydrate d'ammoniaque se volatilise, le fer et le cuivre passent à l'état de sulfures et, grâce à l'atmosphère réductrice du creuset, le rhodium reste à l'état métallique, son sulfure étant décomposé dans ces conditions, et il ne se combine pas aux autres métaux. On reprend le résidu à froid par l'acide nitrique, le rhodium reste insoluble sous la forme d'une poudre noire, le fer, le cuivre et le palladium passent dans la liqueur. On y peut précipiter ce dernier, soit, comme on l'a dit plus haut, à l'état de cyanure, soit avec de l'iodure de potassium, qui donnerait un dépôt brun noirâtre d'iodure de palladium. La liqueur séparée du précipité peut contenir encore du fer et du cuivre, on s'en assure en la saturant avec de l'ammoniaque. La présence du cuivre sera indiquée par une coloration bleue plus ou moins intense, pendant que le fer se déposera en flocons bruns de peroxyde hydraté.

294. La portion du minerai qui est demeurée insoluble dans l'eau régale concentrée est de l'osmiure d'iridium à peu près pur. Il se présente en grains ou en paillettes ayant l'aspect de l'acier, doués d'une dureté extrême ; c'est dans cette partie que le ruthénium paraît être contenu en entier. Pour amener l'osmiure d'iridium à l'état de poudre très fine, ce qui est très difficile, même dans le mortier d'acier, à cause de sa dureté considérable, on le fond avec 5 ou 6 fois son poids de zinc pur dans un petit creuset de charbon, placé lui-même dans un creuset

de terre et entouré de charbon concassé. On chauffe d'abord au rouge vif, puis au rouge blanc, jusqu'à ce que tout le zinc se soit volatilisé. L'osmiure d'iridium reste alors sous la forme d'une éponge brillante très friable et facile à réduire en poudre impalpable.

295. On fond cet osmiure pulvérulent dans une capsule d'argent avec un mélange de chlorate et d'hydrate de potasse. On chauffe doucement d'abord, car la matière se boursoufle beaucoup, puis enfin jusqu'au rouge ; on dissout dans l'eau la masse refroidie, et on laisse la liqueur reposer dans un vase de verre. Il se dépose un résidu noir d'oxyde d'iridium et il reste une liqueur claire, jaune foncé, que l'on décante avec précaution ; elle renferme de l'osmiate et du ruthénite de potasse. On la neutralise exactement par de l'acide nitrique, et il se dépose un résidu noir, qui est toujours en faible quantité ; c'est de l'oxyde de ruthénium que l'on peut transformer en métal en le chauffant dans un courant d'hydrogène. La liqueur filtrée, rendue alcaline par la potasse, est additionnée d'alcool et chauffée; tout l'osmium se précipite à l'état d'oxyde noir qui, séché et chauffé dans un courant lent d'oxygène, donne dans le tube où l'on opère, des cristaux blancs très volatils d'acide osmique, dont les réactions sont caractéristiques.

296. Lorsqu'on veut examiner si le minerai contient du sable siliceux, après l'avoir lavé à l'acide chlorhydrique étendu, on en fond une petite quantité avec du carbonate de potasse et l'on reprend la masse refroidie par l'eau. On filtre la liqueur, on l'évapore en présence d'un excès d'acide chlorhydrique; la silice, dissoute par le carbonate de soude et précipitée par l'acide chlorhydrique, devient insoluble, et reste quand on reprend par l'eau le résidu de l'évaporation. On s'assure que c'est bien de la silice en la traitant par l'acide fluorhydrique qui la dissout sans résidu, en la transformant en fluorure de silicium qui se dégage.

III. — Minerais de soufre. Soufres natifs.

297. Le soufre, lorsqu'il n'est pas en échantillons cristallisés, se rencontre le plus souvent dans les solfares ou soufrières en

amas irréguliers, dans des couches de gypse, des marnes bitumineuses ou des calcaires qui en sont imprégnés. On le trouve aussi dans les solfatares en dépôts superficiels provenant d'émanations volcaniques. Ce soufre est fréquemment mélangé de matières terreuses, argile, sable, carbonate de chaux ; il peut renfermer également des quantités variables de sulfate de chaux et de sulfate de strontiane ; on y rencontre quelquefois un peu de sélénium.

298. Pour analyser un minerai de soufre, on le réduit en poudre et l'on en calcine à l'air libre dans une capsule de porcelaine une petite quantité, de 5 à 10 grammes par exemple. On se débarrasse ainsi du soufre et des matières bitumineuses, et la cendre qui reste est traitée d'abord par l'acide acétique étendu. S'il y a du carbonate de chaux, il se dissout avec effervescence, et la liqueur filtrée donne, avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc d'oxalate de chaux que l'acide acétique ne dissout pas. La partie qui reste insoluble dans l'acide acétique est mise pendant plusieurs heures en digestion à la température de 60 à 80 degrés avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque qui transforme en carbonates les sulfates de strontiane et de chaux ; on filtre, et, si la matière contenait des sulfates, la liqueur filtrée, rendue acide par l'acide chlorhydrique, donne avec un sel de baryte le précipité blanc insoluble et caractéristique de sulfate.

299. Le précipité qui contient les carbonates de chaux et de strontiane est lavé pour le débarrasser du sel ammoniacal en excès, puis traité par de l'acide azotique étendu qui dissout les carbonates ; on filtre et l'on évapore doucement à sec la liqueur claire. Le résidu est placé dans un petit flacon bouché, et agité avec le double de son volume d'un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther qui ne dissout que le nitrate de chaux. S'il y a un résidu, c'est du nitrate de strontiane, il colorera la flamme en rouge et présentera tous les caractères des sels de strontium. La liqueur alcoolique évaporée laisse un résidu qui, dissous dans

l'eau, donne une liqueur où il sera facile de déceler la chaux à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque.

Le résidu insoluble dans l'acide azotique est formé de sable siliceux et d'argile. Son analyse serait celle d'une matière argileuse ou silicatée.

300. Lorsqu'il s'agit de rechercher dans les minerais de faibles quantités de sélénium, on en pulvérise 20 grammes que l'on introduit dans un petit ballon et qu'on arrose avec de l'acide azotique fumant. On laisse la réaction s'effectuer d'elle-même et quand, au bout de quelque temps. il ne se produit plus rien à froid, on chauffe vers 80 degrés. Le sélénium passe à l'état d'acide sélénieux et une partie du soufre s'oxyde; on décante le liquide, on chasse par l'évaporation la plus grande partie de l'acide azotique en amenant à sec, puis on reprend le résidu par l'eau et l'on filtre. La liqueur est neutralisée avec du carbonate de soude, puis acidulée par de l'acide chlorhydrique, et on lui ajoute enfin une solution concentrée d'acide sulfureux. S'il y a du sélénium, on voit apparaître immédiatement, ou au bout de quelques instants, un dépôt rouge caractéristique, se transformant en une poudre noire quand on chauffe la liqueur jusqu'à son point d'ébullition.

IV. — Bioxyde de manganèse naturel.

301. Le bioxyde de manganèse du commerce peut contenir des impuretés de deux sortes : 1° des matières salines solubles dans l'eau : azotates de potasse et de soude, chlorures de calcium, de magnésium et de sodium, sulfate de chaux ; 2° des matières insolubles : sable quartzeux ou calcaire, sulfate de baryte, argile, spath fluor, enfin de l'oxyde de fer.

302. Pour rechercher les matières solubles, on fait digérer 500 grammes de minerai, réduit en poudre et passé au tamis, avec de l'eau distillée chaude, puis on filtre et l'on évapore la liqueur à sec. Le résidu repris par l'eau s'y dissout. Dans une partie de la dissolution on recherchera par les méthodes habituelles les bases,

chaux, magnésie, potasse et soude ; dans une autre partie, on précipitera par le carbonate de soude les bases terreuses, on neutralisera par l'acide acétique, et l'on recherchera l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le chlore dans la liqueur.

303. La recherche des substances insolubles dans l'eau s'effectue en faisant bouillir quelques grammes du minerai avec un excès d'acide chlorhydrique; le manganèse, le fer et le carbonate de chaux se dissolvent. On filtre et l'on ajoute quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer, puis un excès d'ammoniaque qui précipite ce métal à l'état de sesquioxyde hydraté. On filtre de nouveau, on précipite le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque, et enfin la liqueur filtrée, additionnée d'oxalate d'ammoniaque, donne, si le minerai contenait du calcaire, un précipité blanc d'oxalate de chaux.

304. La partie du minerai qui ne s'est pas dissoute dans l'acide chlorhydrique peut contenir du sable siliceux, de l'argile, du sulfate de baryte et du spath fluor. On lave ce résidu, puis on l'introduit dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique concentré. On recouvre le creuset d'une plaque de verre enduite de cire sur laquelle on a tracé quelques traits, et l'on chauffe doucement. Si la matière contient de la fluorine, il se dégagera des vapeurs d'acide fluorhydrique qui corroderont le verre aux points où il est mis à nu.

Cela fait, on enlève la plaque de verre et l'on chauffe plus fortement, de manière à évaporer la majeure partie de l'acide sulfurique ; on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique chaud et l'on filtre. L'argile a été décomposée par l'acide sulfurique, et dans la liqueur filtrée on trouvera de l'alumine et de la chaux. Le résidu contient, avec le sable quartzeux et le sulfate de baryte, de la silice qui provient de l'argile, et qu'on dissout en traitant la matière par une liqueur concentrée et bouillante de carbonate de soude. Pour la mettre en évidence, il suffit de filtrer la solution et de l'évaporer à sec en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, puis de reprendre par l'eau qui laisse la silice insoluble.

305. Enfin, le mélange de sulfate de baryte et de quartz est fondu avec du carbonate de soude, et la masse refroidie reprise par l'eau; il reste du carbonate de baryte insoluble, tandis que l'acide sulfurique et la silice passent, à l'état de sels de soude, dans la dissolution. Celle-ci, décomposée par l'acide chlorhydrique et évaporée à 100 degrés, puis reprise par l'eau, laisse un résidu de silice, tandis que la liqueur, si elle contient de l'acide sulfurique, donne avec les sels solubles de baryte le précipité blanc caractéristique de sulfate, insoluble dans les liqueurs acides.

Quant au résidu de carbonate de baryte, on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu; la dissolution doit présenter les caractères des sels de baryte.

CHAPITRE XV

ANALYSE DE QUELQUES SUBSTANCES SALINES

I. — Azotate de soude naturel.

306. Le nitrate de soude du Chili renferme du chlore et de l'iode; le premier sous la forme de chlorures, le second à l'état de mélange d'iodate de soude et d'iodure de sodium. On dissout dans l'eau quelques grammes de ce nitrate, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfureux pour transformer les iodates en iodures, puis du nitrate d'argent, tant qu'il se forme un précipité, mélange de chlorure et d'iodure d'argent, qu'on filtre et qu'on lave. De l'ammoniaque faible versée sur le filtre dissout le chlorure d'argent que l'on retrouve dans la liqueur, et laisse l'iodure; celui-ci, chauffé avec de l'acide sulfurique, dégage des vapeurs violettes, caractéristiques de l'iode. On peut encore laver le nitrate de soude avec un peu d'eau pure, le liquide filtré et légèrement amidonné est additionné de quelques gouttes d'acide sulfureux, puis d'acide sulfurique, on obtient alors la coloration bleue caractéristique de l'iode.

307. Le nitrate de soude du Chili (il provient du désert d'Ata-

cama, près de Taracopa, sur les frontières du Chili et du Pérou) contient, en outre, des sulfates de potasse et de soude, des nitrates de potasse et de magnésie ; l'ensemble de ces sels ne doit pas dépasser 7 centièmes de la masse totale ; la recherche de ces éléments solubles dans l'eau ne présente aucune difficulté. Ces nitrates naturels laissent aussi souvent un faible résidu insoluble dans l'eau ; c'est en général de la terre provenant du gisement, et il suffira d'en constater la présence en quantité plus ou moins grande, sans se préoccuper de sa composition. Le nitrate de soude du Chili présente habituellement l'aspect d'une masse grenue à grains plus ou moins fins, dans laquelle on peut parfois distinguer en divers points de petits amas de matières étrangères.

II. — Azotate de potasse.

308. L'aspect de la cassure du salpêtre est considéré comme une des indications de sa qualité. S'il est pur, cette cassure est brillante et présente un aspect cristallin bien défini ; s'il renferme seulement 2 centièmes de sel marin ou de nitrate de soude, elle devient terne et granulée.

Le salpêtre peut renfermer du sel marin, du nitrate de soude, des chlorures de calcium et de magnésium, des sulfates de chaux et de magnésie. La meilleure méthode propre à découvrir ces matières étrangères, consiste à utiliser ce fait qu'une solution saturée de nitre pur, à une température quelconque, est capable de dissoudre à cette même température d'autres sels, le sel marin en particulier. On prend donc une solution saturée à froid de nitrate de potasse pur, et l'on s'en sert pour laver une certaine quantité du salpêtre à essayer, les sels étrangers se dissolvent et l'on filtre la liqueur. On recommence avec ce même liquide filtré la même opération sur une nouvelle quantité de salpêtre, et l'on filtre de nouveau. Dans la liqueur ainsi enrichie de sels étrangers au nitre, on recherche leurs bases et leurs acides par les procédés ordinaires. Cette méthode s'applique également à l'analyse du nitrate de soude naturel.

III. — Sel marin brut.

309. Il contient généralement quelques substances terreuses insolubles dans l'eau ; on les sépare en filtrant la dissolution du sel dans l'eau distillée. Dans la liqueur on peut rencontrer, outre le chlorure de sodium, des sulfates de chaux et de magnésie, des chlorures de potassium et de magnésium, des bromures, des iodures, et souvent des traces de rubidium.

310. L'acide sulfurique se reconnaît immédiatement en acidulant un peu de la liqueur par de l'acide chlorhydrique, puis ajoutant un sel de baryte qui donne le précipité blanc caractéristique de sulfate de baryte.

On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, puis on filtre la liqueur ; on la concentre, on lui ajoute de l'ammoniaque et du phosphate de soude : s'il ne se produit aucun précipité au bout de vingt-quatre heures, on peut être assuré de l'absence de la magnésie.

311. Pour la recherche des bromures et des iodures, on lave une grande quantité de sel brut avec une solution saturée de chlorure de sodium pur. On concentre cette liqueur, une grande partie du sel se dépose, et l'on sépare le liquide du dépôt cristallisé. On y fait passer alors un courant de chlore qui met en liberté le brome et l'iode des bromures et des iodures, on agite avec de l'éther qui dissout et enlève à l'eau ces deux substances, puis on sépare cet éther que l'on sature par de la potasse. On évapore à sec, et l'on dissout le résidu dans l'eau ; on neutralise la potasse en excès par de l'acide acétique, enfin on ajoute à la liqueur du nitrate de palladium et du sel marin pur ; les iodures, s'il y en a, donneront un précipité brun noir d'iodure de palladium insoluble, tandis que le bromure de palladium sera dissous par le sel marin. On filtre après douze heures de repos. La liqueur filtrée est soumise à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'excès de palladium ; on filtre de nouveau, on chasse l'hydro-

gène sulfuré en excès par l'ébullition, enfin la liqueur concentrée est traitée une seconde fois par le chlore et l'éther. S'il y a du brome, l'éther se colore en jaune; on peut recueillir ce brome à l'état de bromure alcalin en traitant l'éther par la potasse et le précipiter ensuite à l'état de bromure d'argent.

La présence de l'iode seul se reconnaîtrait bien plus simplement en ajoutant au mélange de bromure et d'iodure alcalins un peu d'empois d'amidon, puis quelques gouttes d'eau de chlore faible; ce réactif mettra en liberté une quantité d'iode suffisante pour colorer l'amidon en bleu.

312. La recherche de la potasse et du rubidium s'effectue sur une portion de l'eau mère concentrée; on lui ajoute du chlorure de platine et un peu d'acide chlorhydrique, puis on évapore à sec et on reprend par l'eau alcoolisée. Le potassium et le rubidium restent à l'état de chloroplatinates, peu solubles. Ce n'est qu'avec le spectroscope que l'on peut décider si ce dépôt renferme, ou ne renferme pas, du rubidium.

313. La partie insoluble dans l'eau que le sel brut renferme doit être très peu abondante; elle contient surtout du sulfate de chaux, des carbonates de chaux, de magnésie, de lithine et de strontiane, quelquefois aussi de faibles quantités de fer et de manganèse; on dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique faible et l'on recherche sans difficulté ces divers éléments. La lithine et la strontiane sont habituellement en quantités assez minimes pour que le spectroscope puisse permettre seul de constater leur présence.

IV. — Sulfate de chaux. Gypse. Platre.

314. On y rencontre comme impuretés du sable, des silicates de fer et d'alumine, de la potasse et de la soude, en quantités très faibles, puis en plus notable proportion, de la chaux et de la magnésie.

On fait bouillir quelques grammes de la matière finement pul-

vérisée avec cinq à six fois son poids de soude caustique dissoute dans de l'eau; on décante sur un filtre, et l'on traite de nouveau à l'ébullition le résidu par de la soude caustique étendue. On verse le tout sur le filtre et on lave à l'eau chaude ; enfin on traite par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant. Le sable, s'il y en a, reste insoluble.

La dissolution chlorhydrique, sursaturée par l'ammoniaque, laisse déposer le fer et l'alumine; on ajoute à la liqueur filtrée de l'oxalate d'ammoniaque qui en précipite la chaux, enfin avec le phosphate de soude ajouté à la liqueur ammoniacale on recherche la magnésie.

315. Si l'on veut constater la présence des alcalis, il faut opérer sur 10 à 20 grammes de matière qu'on dissout dans de l'eau chargée d'acide azotique. On ajoute de l'ammoniaque, puis de l'oxalate d'ammoniaque, afin d'éliminer les oxydes terreux et métalliques. On précipite l'acide sulfurique avec de l'eau de baryte, et l'on se débarrasse, à l'aide d'un courant d'acide carbonique, de l'excès de cette base; enfin on filtre et l'on évapore doucement à sec. Le résidu salin que l'on obtient ainsi est placé dans une petite capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir, puis on le chauffe peu à peu. L'azotate d'ammoniaque se décompose, une partie de l'oxalate en fait autant pendant que l'autre se volatilise, il reste alors des nitrates de magnésie, de potasse et de soude, et quelquefois des traces de manganèse. On ajoute un peu d'eau et d'acide oxalique avec une trace d'acide tartrique pur, puis on évapore à sec; il se dégage des vapeurs d'acide nitrique et dans l'intérieur de la capsule se déposent quelques cristaux d'acide oxalique volatilisé. L'acide oxalique a chassé l'acide azotique et transformé les nitrates en oxalates. On chauffe enfin la capsule au rouge naissant, après l'avoir fermée à l'aide d'un entonnoir renversé ; les oxalates se transforment en carbonates, et si une petite quantité de nitrate avait échappé à la réduction, les vapeurs d'oxyde de carbone qui remplissent la capsule, et l'acide tartrique la décomposeraient. Il ne reste donc finalement que des carbonates ; on reprend par un peu d'eau ; les carbonates de manganèse et de magnésie restent

insolubles, ceux de potasse et de soude passent dans la liqueur. On évapore cette dernière en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, et le résidu, formé de chlorures de sodium et de potassium, est toujours cristallisé en cubes quand le sel marin y domine. On reconnaît la potasse à l'aide du chlorure de platine, dans le mélange des deux sels.

La liqueur nitrique primitive, évaporée à sec, laisse souvent, quand on reprend ensuite le résidu par l'eau, un faible dépôt insoluble de silice.

316. *Essai des qualités plastiques des plâtres.* — Les meilleurs plâtres sont ceux qui, à poids égal, exigent la plus petite quantité d'eau pour se gâcher au degré de consistance habituelle. Ils sont en même temps ceux qui pourraient absorber et solidifier la plus grande proportion de ce liquide si on les y délayait successivement plusieurs fois, jusqu'à ce que la dernière addition d'eau ne laisse plus faire qu'une prise à peine suffisante pour qu'on puisse incliner le vase sans faire écouler la masse. En outre les bons plâtres font prise lentement.

V. — Carbonates alcalins.

317. Les carbonates employés dans l'industrie renferment souvent du carbonate de chaux avec des traces de carbonate de magnésie, des chlorures et des sulfates, de la silice avec un peu d'alumine, et des traces de manganèse.

On dissout le carbonate brut dans très peu d'eau. Le résidu insoluble, s'il y en a un, est jeté sur un filtre et lavé. Il est formé de carbonate de chaux, avec un peu de carbonate de magnésie; on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et l'on recherche la présence de ces deux bases par les procédés habituels. Dans la liqueur filtrée, rendue acide par de l'acide azotique, on reconnaîtra facilement l'existence des sulfates et des chlorures.

Une autre portion de la liqueur est évaporée à sec, puis légèrement calcinée, et le résidu repris par une dissolution d'azotate d'ammoniaque. Si tout ne se dissout pas, la partie insoluble est

constituée par un mélange de silice, d'alumine et d'oxyde de manganèse, dont on fait l'analyse après l'avoir bien lavé, comme s'il s'agissait d'une matière silicatée.

VI. — Acide borique.

318. L'acide naturel extrait par évaporation de l'eau des Lagoni contient de nombreuses impuretés qui peuvent en constituer jusqu'aux 25 centièmes : ce sont des sulfates de chaux, d'ammoniaque, de potasse, d'alumine et de fer; de l'argile, du sable, de l'oxyde de fer et quelquefois de petites quantités de matières organiques. L'acide borique extrait des borates peut encore contenir du sulfate de soude et des acides sulfurique et chlorhydrique, ainsi que des matières animales provenant de celles qui ont servi à la clarification du borax.

On traitera par l'eau chaude l'acide borique brut, et, s'il laisse un résidu insoluble, on en déterminera la nature après l'avoir fondu avec du carbonate de soude ou du carbonate de chaux. Quant aux matières solubles dans l'eau, leur recherche correspond à l'étude d'un mélange de sels dissous.

L'acide noircira par l'action de la chaleur en donnant du charbon, s'il contient des matières organiques. Chauffé dans un tube bouché avec un peu de potasse ou de chaux, il dégagera des vapeurs ammoniacales, capables de ramener au bleu un papier rouge de tournesol placé au haut du tube, et mouillé, si l'ammoniaque figure parmi les impuretés de l'acide. L'acide borique pur est entièrement soluble dans l'alcool, et ne doit par conséquent laisser aucun résidu, quand on l'épuise par ce liquide.

VII. — Borax.

319. Il peut être mélangé de sel marin, d'alun ou de sulfate de soude. La présence de l'acide sulfurique se reconnaîtra sans difficulté avec la baryte, dans la liqueur acidulée d'acide nitrique. Il en sera de même de celle des chlorures avec le nitrate d'argent. S'il y a de l'alun, la dissolution traitée par l'ammoniaque donnera un précipité blanc gélatineux d'alumine.

VIII. — Acide arsénieux.

320. On le rencontre en gros morceaux tantôt vitreux, tantôt porcelaniques, provenant de la condensation des vapeurs sur des parois chaudes; on le trouve également à l'état pulvérulent, et dans ce cas il est parfois mélangé de sulfate de chaux, de sulfate de baryte ou de craie.

On chauffe dans un tube fermé à une de ses extrémités une petite quantité de la matière. Si l'acide arsénieux se volatilise entièrement, il est pur; s'il y a un résidu après que la volatilisation de l'acide a complètement cessé, on le traite par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout le sulfate et le carbonate de chaux. On retrouve facilement dans la liqueur filtrée la chaux et l'acide sulfurique. Quant au sulfate de baryte, il reste complètement insoluble dans les liqueurs acides. Chauffé au rouge avec du charbon il se transforme en sulfure de baryum, dont la dissolution donne dans les sels de plomb, d'argent, de cuivre, etc., un précipité noir.

IX. — Céruse.

321. Elle est très fréquemment falsifiée avec des sulfates de baryte, de chaux, de plomb, ou avec du carbonate de chaux.

On traite une certaine quantité de matière, réduite en poudre fine, par de l'eau très faiblement chargée d'acide nitrique qui ne dissout pas le sulfate de plomb d'une manière appréciable; il reste donc avec le sulfate de baryte comme résidu. On met ce précipité en suspension dans l'eau, on le traite par un courant d'acide sulfhydrique, et l'on obtient en définitive un mélange de sulfure de plomb et de sulfate de baryte, que l'on décante et qu'on lave; on le traite alors par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant, qui ne dissout que le sulfure de plomb. On retrouve donc ce métal dans la liqueur filtrée, tandis que le sulfate de baryte reste inattaqué sur le filtre.

322. La dissolution azotique peut renfermer de la chaux pro-

venant du carbonate ou du sulfate. On commence par y rechercher l'acide sulfurique à l'aide du nitrate de baryte. Cela fait, on ajoute de l'acide sulfurique de manière à précipiter l'excès de baryte et le plomb, on fait bouillir et l'on filtre; dans la liqueur filtrée on précipite par un courant d'acide sulfhydrique les traces de plomb qui ont pu y rester dissoutes, on filtre de nouveau, on se débarrasse par l'ébullition de l'excès d'acide sulfhydrique, et la liqueur neutralisée par l'ammoniaque donne, quand on lui ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc d'oxalate de chaux. Du reste, quand il y a du sulfate de chaux, la majeure partie de ce sel ne se dissout pas dans l'acide azotique faible, mais on peut facilement l'extraire du résidu à l'aide de l'acide chlorhydrique étendu et froid qui ne dissoudra que des traces de sulfate de plomb.

X. — Minium.

323. Il est souvent mélangé de brique pilée et d'ocre rouge ou de colcothar. On le traite par de l'acide chlorhydrique bouillant qui transforme les oxydes de plomb en chlorures et dissout l'oxyde de fer, la liqueur refroidie contient du chlorure de fer et très peu de plomb; on y précipite le plomb par de l'acide sulfurique ou de l'hydrogène sulfuré, on filtre, on fait bouillir la liqueur pour chasser l'acide sulfhydrique, et on lui ajoute un peu d'acide nitrique pour peroxyder le fer, qui se précipite alors quand on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque. La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique est reprise par l'eau bouillante qui dissout tout le chlorure de plomb, et laisse la brique pilée comme résidu.

XI. — Chromate de plomb. Jaune de chrome.

324. Il est le plus souvent falsifié avec des matières sans valeur, telles que les sulfates de baryte, de plomb, de chaux; le carbonate de chaux, la terre de pipe.

Le procédé le plus simple pour faire l'analyse d'un chromate de plomb, consiste à le traiter par de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, puis à ajouter de l'alcool rectifié. Sous l'influence de l'acide

chlorhydrique, l'acide chromique est réduit et se transforme en sesquichlorure de chrome qui colore la liqueur en vert, pendant que le plomb, devenu chlorure presque insoluble dans l'alcool, se précipite. La liqueur est additionnée d'ammoniaque et portée à l'ébullition, pour précipiter tout le sesquioxyde de chrome, puis filtrée, et l'on y recherche alors la chaux à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque. Si cette chaux se trouvait à l'état de sulfate, la liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique donnera avec les sels de baryte un précipité blanc de sulfate.

325. Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, et séparé de la liqueur avant l'addition de l'alcool destiné à précipiter le chlorure de plomb, peut contenir des sulfates de chaux, de baryte, de plomb, et de la terre de pipe. On le traite par l'eau bouillante qui dissout le sulfate de chaux, dont on retrouve les éléments dans la liqueur; puis par de l'eau bouillante chargée d'un mélange d'ammoniaque et de tartrate d'ammoniaque, qui dissout le sulfate de plomb, s'il y en a, et dans ce cas la liqueur filtrée présentera les caractères des sels de plomb; enfin le résidu est traité au rouge par le carbonate de soude en excès. Le sulfate de baryte et le silicate d'alumine sont décomposés, on reprend par l'eau qui laisse insolubles l'alumine et le carbonate de baryte. On dissout en dernier lieu ce précipité dans l'acide chlorhydrique étendu pour y chercher ces deux bases, tandis que dans la liqueur filtrée on recherche l'acide sulfurique et la silice par les procédés connus.

XII. — Sous-nitrate de bismuth.

326. Il peut renfermer comme matières étrangères : du sulfate de chaux, des carbonates de chaux et de plomb.

Toutes ces substances étant solubles dans l'acide azotique étendu leur recherche ne présente aucune difficulté.

Le plomb peut se trouver en quantité très petite ; pour le rechercher dans ce cas, on opère sur 20 grammes de sous-nitrate, que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, en ne versant cet acide que peu à peu, de manière à n'en mettre qu'un très-faible excès ;

on ajoute alors de l'alcool rectifié à 98 centièmes et on laisse reposer vingt-quatre heures; le chlorure de plomb se précipite, on le recueille, et on le dissout dans l'eau pour constater qu'il présente bien les caractères des sels de plomb.

XIII. — Oxyde de zinc. Blanc de zinc.

327. On y trouve des carbonates de chaux, de zinc et surtout de plomb. La matière dissoute dans de l'acide chlorhydrique étendu est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite tout le plomb. La liqueur séparée du sulfure de plomb est additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque, le zinc passe à l'état de sulfure insoluble; enfin dans la liqueur filtrée on recherche la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

XIV. — Cinnabre, vermillon.

328. On y trouve fréquemment, outre le sulfure de mercure : du minium, du colcothar, de la brique pilée, du kaolin et du réalgar.

On traite la matière par de l'acide chlorhydrique concentréet bouillant qui ne dissout que le minium et l'oxyde de fer ; on filtre, et dans la liqueur on recherche : le plomb avec l'hydrogène sulfuré ; le fer par l'ammoniaque, dans la liqueur séparée du sulfure de plomb et peroxydée par l'ébullition avec quelques gouttes d'acide nitrique. La portion insoluble dans l'acide chlorhydrique est traitée par la potasse caustique qui dissout le réalgar, et la liqueur neutralisée par l'acide chlorhydrique donne un précipité de sulfure d'arsenic quand on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le résidu est attaqué par l'eau régale qui dissoudra le sulfure de mercure, ou bien séché et calciné, de telle sorte que ce sulfure qui est volatil, se sublime; dans l'un et l'autre cas le résidu que l'on obtient est formé de brique pilée et de kaolin. S'il est blanc, on n'a que du silicate d'alumine; s'il est rouge, il y a de la brique pilée. L'analyse de ce mélange possible de kaolin et de brique doit se faire comme lorsqu'il s'agit d'une matière silicatée.

CHAPITRE XVI

ANALYSE DES EAUX

(EAUX DE PLUIE, EAUX FLUVIALES, EAUX MINÉRALES, EAUX DE MER.)

Les éléments que l'on a à rechercher dans les eaux sont de trois sortes : les matières communes que l'on y peut rencontrer en proportion plus ou moins grande, les matières rares, et les gaz.

I. — Matières communes.

329. On met dans un grand ballon 10 litres environ de l'eau à analyser, et l'on fait bouillir pendant une heure, ou une heure et demie, de manière à chasser tous les gaz ; on retire le ballon du feu, on l'incline légèrement et on laisse déposer un jour ou deux. On décante le liquide clair dans une capsule de platine, et on l'évapore en l'ajoutant peu à peu dans la capsule, au fur et à mesure que l'évaporation s'effectue ; la matière insoluble restée dans le ballon constitue un premier dépôt qu'on enlève pour l'examiner ultérieurement.

Quand l'évaporation est terminée dans la capsule, on sèche le résidu à 80 ou 90 degrés environ, pour ne pas décomposer de chlorure de magnésium, puis on le lave avec de l'eau contenant le tiers de son volume d'alcool à 40 degrés ; ce qui reste insoluble dans cette liqueur alcoolique constitue un deuxième dépôt ; enfin la liqueur alcoolique soigneusement évaporée en fournit un troisième.

330. Le premier dépôt est important à connaître, il y a même grand intérêt à le peser après l'avoir séché à 200 degrés environ. Il donne en effet immédiatement la richesse de l'eau en matières incrustantes pouvant obstruer les canaux de conduite. Il consiste principalement en carbonate de chaux, oxyde de fer et silice, avec de petites quantités d'alumine, de carbonate de magnésie et

de phosphate de chaux. On attaque ce dépôt par l'acide azotique, on évapore à sec, et l'on reprend par une dissolution d'azotate d'ammoniaque. L'alumine, le fer, la silice restent insolubles, tandis que la chaux et la magnésie passent dans la liqueur. Le résidu est traité par l'acide nitrique qui dissout les oxydes et laisse la silice. On termine la recherche des bases solubles dans le nitrate d'ammoniaque, ou dans l'acide nitrique étendu, comme cela a été indiqué à propos de l'analyse des silicates (nos 260-261).

331. Le deuxième dépôt consiste essentiellement en sulfate de chaux; il contient encore de la silice, des carbonates de chaux et de magnésie, du sesquioxyde de fer, et rarement des traces d'alumine et de phosphate de chaux. Le sulfate de chaux, peu soluble dans l'eau à la pression ordinaire, y est complètement insoluble quand elle est chauffée sous la pression de 3 ou 4 atmosphères, c'est lui qui constitue en majeure partie les incrustations des chaudières à vapeur. Ce deuxième dépôt, dans une eau de bonne qualité, doit être très faible et presque exclusivement formé de silice. On le traite comme le premier, de manière à faire passer dans la dissolution d'azotate d'ammoniaque une partie de ses éléments, la chaux, la magnésie et l'acide sulfurique, pendant que le fer, la silice et l'alumine restent insolubles; on termine l'analyse de la même façon. L'acide phosphorique, quand il y en a, est en quantité très petite, et fort difficile à reconnaître; il reste sous la forme de phosphate d'alumine, nous le rechercherons plus loin (n° 336) comme matière rare.

332. Le troisième dépôt peut contenir : chaux, magnésie, potasse, soude, lithine, à l'état de carbonates, de sulfates et de chlorures. La couleur de ce dépôt est importante à constater, car s'il est brun ou noir, cela indique que l'eau renferme des matières organiques. On le traite par de l'acide azotique très étendu en observant avec soin s'il y a un dégagement d'acide carbonique, car s'il y en a, sa présence exclut nécessairement la chaux et la magnésie, et de plus indique une eau d'une nature spéciale chargée de bicarbonate alcalin. Si d'ailleurs le deuxième dépôt renferme du sulfate de chaux, on

est assuré que le troisième ne contient pas de bicarbonates, ces deux sels ne pouvant coexister dans une liqueur chargée d'acide carbonique. On recherchera donc dans ce troisième dépôt, après l'avoir dissous dans l'eau, le chlore, l'acide sulfurique, la chaux et la magnésie. Quant aux bases alcalines on les distingue entre elles à l'aide du chlorure de platine, comme on l'a déjà indiqué (n° 79).

II. — Matières rares.

Nous rechercherons dans l'eau sous ce nom, les acides azotique, azoteux, phosphorique, borique, le fluor, l'arsenic, l'iode et le brome, l'ammoniaque et les métaux alcalins, lithium, rubidium, cæsium.

333. **Acide nitrique et nitrates.** — Pour en déceler des traces le mieux est d'employer la méthode de Nicholson. On évapore à sec dans une petite capsule de porcelaine un centimètre cube de l'eau à examiner; on humecte le résidu avec une ou deux gouttes d'acide sulfurique monohydraté pur, au centre duquel on place un petit fragment de brucine gros comme une tête d'épingle et que l'on broie avec une baguette de verre; suivant la quantité de nitrates contenus dans l'eau, on obtient une coloration qui varie du rose au rouge sang. Ce procédé permet de reconnaître dans l'eau un dix-millionième d'acide nitrique.

334. **Azotites.** — Ils se trouvent surtout dans les eaux pluviales. On les recherche en plaçant dans un tube de verre 50 centimètres cubes de l'eau à essayer, 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, et 1 centimètre cube du réactif de Trommsdorff. S'il y a des azotites, au bout d'un temps variable de trente secondes à trois minutes, le liquide se colore en bleu qui peut aller jusqu'au noir.

335. [Le *réactif de Trommsdorff* est une combinaison d'iodures d'amidon et de zinc. On le prépare en faisant bouillir pendant plusieurs heures 5 grammes d'amidon ou de fécule avec 20 grammes de

chlorure de zinc et 100 d'eau, que l'on renouvelle à mesure qu'elle s'évapore. L'ébullition est prolongée jusqu'à dissolution presque complète de l'amidon. On ajoute alors 2 grammes d'iodure de zinc, on étend d'eau jusqu'à un litre et l'on filtre. Cette liqueur doit se conserver dans un flacon bien bouché à l'abri de la lumière.]

336. **Acide phosphorique.** — Il peut se trouver à l'état de phosphate de soude, comme dans les eaux de Vichy, ou sous la forme de phosphate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique, et toujours en très faible quantité. On concentre 2 ou 3 litres d'eau de manière à en réduire le volume à 50 ou 60 centimètres cubes, puis on ajoute du molybdate d'ammoniaque dissous dans l'acide azotique. Au bout de quatre à six heures tout l'acide phosphorique s'est déposé sous la forme de phosphomolybdate d'ammoniaque jaune. Le maintien de la liqueur à une température voisine de 50 degrés facilite beaucoup la formation de ce dépôt.

337. **Acide borique et borates.** — On ajoute à un litre d'eau un peu de carbonate de soude pur, puis on évapore doucement à sec; le résidu est examiné avec du bisulfate de potasse, comme on l'a indiqué déjà à propos de la recherche du bore dans les matières silicatées (n° 264).

338. **Fluor.** — On ne le rencontre que rarement dans les eaux, et à l'état de fluorure de calcium. On évapore à sec 1 ou 2 litres d'eau, et l'on place le résidu dans un petit creuset de platine avec un peu d'acide sulfurique concentré; on ferme le creuset avec un verre de montre enduit sur sa face convexe de cire sur laquelle on a tracé quelques traits. On chauffe doucement après avoir mis de l'eau dans le verre de montre, et au bout de quelque temps celui-ci est enlevé et nettoyé. S'il y a du fluor les traits sont gravés sur le verre, et s'ils ne sont pas immédiatement visibles, en projetant l'haleine sur le verre froid, l'humidité se condense de préférence sur les points attaqués par l'acide fluorhydrique, et les traits deviennent visibles pour peu que l'eau ait renfermé de fluor.

339. **Rubidium, cæsium, lithium, strontium.** — On évapore l'eau de manière à la réduire à un très faible volume. Si elle renferme des sels solubles elle les dépose en majeure partie par le refroidissement. On sépare l'eau mère, et on lui ajoute du carbonate d'ammoniaque, puis on chauffe : la strontiane, la lithine et la chaux se séparent à l'état de carbonates peu solubles ; les alcalis, potasse, soude, lithine, oxydes de rubidium et de cæsium, passent dans la liqueur. Ce qu'on a alors de mieux à faire est d'examiner successivement au spectroscope le précipité et la liqueur filtrée. Il montrera les raies caractéristiques des métaux qui sont contenus dans chacun d'eux.

340. **Arsenic.** — On le trouve tantôt dans les stalactites ou dépôts ocreux que donnent certaines eaux minérales et sous la forme d'arséniates de chaux ou de protoxyde de fer, tantôt à l'état d'arséniates alcalins dissous. On évapore 20 à 30 litres d'eau avec un peu de carbonate de soude, on amène à sec, et l'on traite par l'acide sulfurique le résidu ou le dépôt ocreux primitif ; on étend d'eau, et la liqueur est introduite dans un appareil de Marsh qui permettra de recueillir, sous forme d'anneau, les plus petites quantités d'arsenic.

341. **Iode et brome.** — On ne les trouve jamais qu'en très petites quantités, et il faut, pour les déceler, opérer sur les eaux mères provenant de la concentration de grandes quantités de l'eau à essayer. On opère alors comme il a été dit au sujet de la recherche de ces corps dans le sel marin brut, n° 311.

342. **Recherche de l'iode dans les eaux pluviales.**—*Procédé de M. Chatin :* On place 2 litres de l'eau à essayer dans une capsule de porcelaine, et l'on ajoute 10 centigrammes environ de carbonate de potasse pur, puis on évapore doucement. L'eau de pluie contenant toujours des substances organiques que le carbonate alcalin altère, le liquide brunit plus ou moins à la fin de l'opération. On reprend le résidu sec par de l'alcool à 36 degrés, on décante et l'on évapore à siccité pour se débarrasser de l'alcool, puis

on calcine légèrement le résidu pour détruire les matières organiques. On reprend de nouveau par l'alcool et l'on évapore à sec le liquide clair, enfin, on ajoute au résidu une goutte d'eau et un peu d'empois d'amidon récemment préparé. Après avoir étendu la matière sur les parois de la capsule, on la touche avec une baguette de verre imprégnée d'acide azotique pur et concentré. Si elle renferme un iodure, l'iode mis en liberté par l'acide azotique donnera immédiatement, au contact de l'amidon, la coloration bleue caractéristique.

343. **Ammoniaque.** — On évapore doucement 8 à 10 litres d'eau après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, puis, quand la liqueur est concentrée et réduite à 400 ou 500 centimètres cubes, on l'introduit dans un ballon d'environ 1 litre, avec un excès de magnésie bien exempte d'ammoniaque et calcinée au moment de s'en servir. Le ballon communique par un tube avec un serpentin de verre entouré d'eau froide. On chauffe, l'eau entre en ébullition, la magnésie déplace l'ammoniaque, et les vapeurs qui se condensent dans le serpentin se rendent dans un vase contenant 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu pur. Après une heure ou une heure et demie d'ébullition, toute l'ammoniaque s'est dégagée et est venue se condenser dans l'acide chlorhydrique. On ajoute à cette liqueur du chlorure de platine, on évapore à sec, et l'on reprend par l'eau alcoolisée qui enlève le chlorure de platine en excès; l'ammoniaque reste sous la forme de chloroplatinate jaune insoluble.

III. — Matières gazeuses.

344. On peut rencontrer dans l'eau, de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique. Ce dernier se reconnaît immédiatement à son odeur et à ce qu'il noircit presque instantanément la limaille d'argent que l'on projette dans l'eau, ce que ne font pas les sulfures alcalins qui peuvent se trouver en petite quantité dissous dans cette eau.

Pour la détermination des autres gaz, on remplit un ballon d'en-

viron 2 litres avec de l'eau à essayer; on adapte au col un bouchon portant un tube abducteur entièrement plein de l'eau que l'on étudie, et qui se rend sous une éprouvette remplie d'eau en se prolongeant par un tube de caoutchouc jusqu'au haut de cette éprouvette. On chauffe peu à peu jusqu'à ce que l'eau du ballon se mettant à bouillir, les gaz dissous se dégagent et se rendent dans l'éprouvette. Au bout de quelque temps, on porte celle-ci sur le mercure, en ayant soin de chasser presque toute l'eau qu'elle renferme, puis on y fait passer un morceau de potasse. Cette base absorbe l'acide carbonique, et la diminution du volume gazeux est une preuve de la présence de ce gaz; elle permet même d'en évaluer la quantité approximative quand on opère dans une cloche graduée. Ceci fait, on introduit dans l'éprouvette un peu d'acide pyrogallique enveloppé dans un papier : au contact de la potasse, cet acide absorbe l'oxygène avec une rapidité considérable en se colorant en brun de lessive très foncé; la diminution du volume gazeux est une preuve qu'il renfermait de l'oxygène et peut même fournir des indications sur la quantité de ce gaz. L'azote constitue le résidu, qui n'est absorbable ni par la potasse ni par le pyrogallate de potasse.

IV. — Essais propres a reconnaître si une eau est potable.

345. Quand il s'agit seulement de savoir si une eau peut servir à l'alimentation, aux besoins journaliers, et qu'une analyse complète n'est pas nécessaire, quelques réactions fort simples permettent de se renseigner d'une manière assez précise sur les qualités de cette eau.

Une eau potable doit avant tout être limpide, sans odeur et sans saveur, ne pas se troubler par l'ébullition ou ne se troubler que très faiblement; elle doit contenir au moins 150 milligrammes de chaux par litre, mais pas plus de 250, car, avec cette quantité, elle est déjà incrustante. Si on la destine aux usages de l'agriculture, elle doit contenir une certaine quantité de silice; enfin, elle doit être à peu près dépourvue de sulfate de chaux.

Les matières à rechercher dans l'eau, sont : le carbonate de

chaux, souvent dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique, le sulfate de chaux, les chlorures et les matières organiques.

Il est très avantageux de faire les essais relatifs à l'eau que l'on examine, comparativement aux mêmes essais faits sur une eau de bonne qualité; pour cela, on dispose sur une table deux séries parallèles de verres à expériences de même taille; on introduit dans ces verres des quantités égales de l'eau à essayer et de celle qui servira de terme de comparaison, puis, dans chacun d'eux, avec une pipette ou un tube, des quantités sensiblement égales des mêmes réactifs.

346. 1° **Chlorures.** — On verse dans les deux vases quelques gouttes d'acide nitrique, puis du nitrate d'argent, et l'on agite fortement avec une baguette de verre pour rassembler le précipité. Le chlore se dépose au fond des verres à l'état de chlorure d'argent insoluble dans l'acide azotique étendu. Il doit n'être jamais qu'en très petite quantité.

347. 2° **Sulfate de chaux.** — Les eaux qui, comme celles des puits de Paris, en contiennent une quantité notable, sont dites séléniteuses. Elles sont impropres au savonnage, car leur chaux se combine avec les acides gras du savon pour former des savons calcaires insolubles, qui se rassemblent en grumeaux et s'attachent au linge, en entraînant toutes les matières qui sont en suspension dans l'eau. Elles sont impropres à la cuisson des légumes, car le sulfate de chaux se combine avec leurs substances azotées pour former des composés durs, insolubles et difficiles à digérer.

Quelques gouttes d'une solution alcoolique de savon (100 grammes de raclures de savon pour 1500 d'alcool à 40 degrés) donnent dans les eaux potables un léger trouble sans formation de grumeaux. Ceux-ci apparaissent dès que le sulfate de chaux se trouve en quantité un peu considérable.

348. 3° **Carbonate de chaux.** — Les eaux qui en renferment sont également impropres au savonnage, et par l'ébullition, l'acide

carbonique se dégageant, il en résulte un dépôt plus ou moins abondant. La teinture alcoolique de bois de campêche permet de distinguer tout de suite une eau qui renferme du carbonate de chaux en quantité trop considérable. Quelques gouttes de cette teinture ajoutées dans un verre d'eau potable, la colorent en effet en bleu améthyste faible. Cette coloration devient violet intense quand la proportion de carbonate de chaux est trop grande, et la teinte est d'autant plus foncée qu'il y a plus de carbonate de chaux.

349. 4° **Chaux.** — La quantité totale de chaux contenue dans une eau, tant à l'état de carbonate de chaux, qu'à celui de sulfate ou de chlorure, s'évalue à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque. On n'obtient dans l'eau potable qu'un faible dépôt d'oxalate de chaux. Il est d'autant plus volumineux que l'eau est chargée davantage de sels calcaires.

Une eau est propre à la cuisson des légumes et au savonnage quand la somme des quantités de chaux et de magnésie qu'elle renferme ne dépasse pas un décigramme par litre.

350. 5° **Matières organiques.** — Les eaux qui contiennent une quantité un peu notable de matières organiques doivent toujours être rejetées, quelle que soit d'ailleurs leur composition; en effet, elles se corrompent facilement, prennent une odeur désagréable, et peuvent être la cause de maladies graves. Une eau potable ne produit rien quand on la porte à l'ébullition après lui avoir ajouté quelques gouttes de chlorure d'or, elle reste colorée en jaune clair. Si l'eau renferme des substances organiques, celles-ci réduisent le sel d'or sous l'influence de l'élévation de température; il en résulte un dépôt d'or très divisé, qui communique à l'eau une teinte brun violacé caractéristique. Les matières organiques contenues dans l'eau réduisent le permanganate de potasse, en donnant un dépôt brun d'oxyde de manganèse, pendant que la liqueur se décolore. On se sert pour cet essai d'une dissolution de 1 gramme de permanganate dans 1000 d'eau. 1 litre d'eau potable ordinaire ne doit pas décolorer plus de 1 à 6 centimètres cubes de cette dissolution; 1 litre

d'eau de puits, plus de 10 à 20 centimètres cubes. On peut purifier l'eau de ses matières organiques, quand elle n'en renferme que peu, en lui ajoutant environ un millième de son poids de limaille de fer. Ce métal donne de l'oxyde de fer qui entraîne avec lui, sous la forme d'un précipité insoluble, les matières organiques que l'eau renfermait.

351. 6° **Matières gazeuses dissoutes**. — Une eau potable doit être aérée, sinon elle est d'un goût fade et d'une digestion difficile. Elle doit renfermer les éléments de l'air, ce dont on s'assure en en faisant bouillir une certaine quantité, et en examinant les gaz qui se dégagent. Il suffit, du reste, d'exposer à l'air une eau insuffisamment aérée, pour qu'elle puisse dissoudre la quantité de gaz que l'on rencontre habituellement dans les eaux courantes.

QUATRIÈME SECTION

RECHERCHE QUALITATIVE DE QUELQUES SUBSTANCES QUI PEUVENT SE RENCONTRER LE PLUS FRÉQUEMMENT DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT

352. Les substances minérales les plus importantes à considérer, en pareil cas, sont : le mercure, le plomb et le cuivre parmi les métaux; parmi les métalloïdes, le phosphore et l'arsenic, enfin les cyanures et l'acide cyanhydrique.

CHAPITRE XVII

POISONS DÉRIVÉS DES MÉTAUX

I. — Mercure.

353. Il doit être recherché dans les urines, les matières fécales et la salive, quand l'empoisonnement n'a pas eu de résultats fâcheux. Après la mort, on devra examiner les parois gastro-intestinales, la bile, le pancréas, le sang et surtout le foie, dans lequel ce métal se retrouve pendant très longtemps.

354. On commence par détruire la matière organique en la divisant en petits morceaux que l'on place dans une capsule de porcelaine, puis on la traite par un poids d'acide chlorhydrique pur égal à peu près à celui des matières sèches; on ajoute de l'eau pour former une pâte claire, on chauffe la capsule au bain-marie, et, quand le liquide est bouillant, on y ajoute par petites portions du chlorate de potasse pulvérisé jusqu'à ce qu'il devienne jaune clair, homogène et limpide; on chauffe encore quelques minutes, puis on filtre; on lave à l'eau bouillante le résidu qui

demeure sur le filtre, on réunit toutes les liqueurs filtrées, puis on les concentre de manière à diminuer de moitié environ leur volume. Tous les composés mercuriels toxiques seront dissous par le liquide acide; le vermillon ou le cinabre, qui ne sont pas vénéneux, resteront inattaqués dans la partie non dissoute, et on les reconnaîtra à leur couleur rouge caractéristique. Si l'on soupçonne la présence de l'iodure de mercure, il faut opérer la destruction des matières organiques dans une cornue munie d'un récipient; l'iode se rendra dans celui-ci, sous la forme de chlorure d'iode, avec de l'acide chlorhydrique, du chlore et de l'eau. On neutralise par la potasse la liqueur distillée, on évapore à sec, on calcine pour transformer en iodure l'iodate qui a pu se former, et l'on caractérise l'iodure alcalin par les réactifs habituels.

355. Le liquide acide provenant de la destruction des matières organiques est soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. S'il y a du mercure, il se forme un précipité d'abord blanc, puis jaune, et enfin noir, de sulfure de mercure (5 centigrammes de chlorure mercurique $HgCl^2$ dissous dans 1 litre d'eau donnent dans ces conditions un précipité sensible). On sépare par filtration le sulfure de mercure et on le lave avec le plus grand soin pour le dépouiller de toute trace de chlorures. On constate alors qu'il est insoluble dans l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide azotique pur; l'eau régale le dissout facilement, et la liqueur évaporée à sec, puis reprise par de l'eau acidulée d'acide azotique, donne une dissolution qui présente les caractères des sels mercuriques.

356. Si le métal n'est qu'en proportion extrêmement faible, il faut opérer par voie électrolytique. Au lieu de diriger dans la liqueur qui provient de la destruction des matières organiques un courant d'hydrogène sulfuré, on la soumet à l'action d'une pile de Smée de six éléments : le pôle positif est une lame de platine de 1 centimètre de large et de 4 de long; le pôle négatif un fil d'or de 1 millimètre de diamètre en haut et de 2 en bas. On peut

retrouver ainsi au bout de trente-six heures un dixième de milligramme de chlorure mercurique $HgCl^2$ dissous dans 300 centimètres cubes d'eau distillée. On ne doit pas se contenter de l'aspect blanchâtre que présente le fil d'or, il faut de toute nécessité sublimer le mercure et le soumettre à l'action de la vapeur d'iode qui le transforme en iodure rouge, devenant jaune sous l'influence de la chaleur. Le fil d'or placé au fond d'un tube de verre que l'on chauffe fortement laisse dégager son mercure qui se condense sur les parois en gouttelettes microscopiques. Pour rendre visibles ces dernières qui peuvent échapper à la vue simple, on peut les frotter avec un fil de platine qui les rassemble en gouttelettes plus grosses, facilement visibles à la loupe; Roussin se sert d'un tube à thermomètre très capillaire et recouvert d'émail sur la moitié de sa surface; on y souffle deux petits renflements distants l'un de l'autre d'environ 10 centimètres, et dans l'un d'eux on introduit les petits globules mercuriels dont on veut faire des pièces à conviction. En chauffant légèrement l'autre boule et la laissant refroidir ensuite, le mercure s'introduit dans le tube capillaire, où il occupe une longueur très appréciable, de plusieurs centimètres quelquefois. Il ne reste alors qu'à enlever les boules, en fermant le tube à la lampe à ses deux extrémités.

357. On peut également opérer avec la pile de Smithson. C'est un fil d'or d'un demi-millimètre environ de diamètre, autour duquel est enroulé un mince ruban d'étain laminé. On plonge ce petit appareil dans le liquide suspect, après l'avoir acidulé par de l'acide chlorhydrique, et au bout de quelques heures, s'il y a du mercure, le fil d'or blanchit. Toutefois, Orfila a démontré que ceci ne prouve pas d'une manière absolue l'existence du mercure dans la liqueur, et que dans certaines circonstances le dépôt blanc effectué sur l'or peut être dû à de l'étain qui s'y est transporté. Pour s'assurer que le fil d'or est réellement blanchi par du mercure, on l'introduit dans un tube de verre terminé par une portion capillaire et dont on ferme l'extrémité large à la lampe après cette introduction; puis on chauffe cette partie large. Le mercure chassé par la chaleur va se réunir dans le tube capillaire

en gouttelettes visibles à la loupe, et quelquefois en colonne continue. Chauffé en présence d'une paillette d'iode, le sublimé de mercure prend très rapidement une couleur caractéristique jaune ou rouge, suivant la température, et due à la formation d'iodure mercurique HgI^2.

Le fil d'or peut être remplacé par un fil de platine, mais celui-ci est incommode en ce sens qu'il est difficile d'observer à sa surface le dépôt de mercure qui ne se manifeste pas par un changement de couleur.

II. — Plomb.

358. C'est un des métaux les plus fréquemment employés dans l'industrie et dont les composés vénéneux peuvent facilement s'introduire dans l'économie, sous la forme de vapeur ou de poussière, soit dans les établissements métallurgiques, soit dans les cristalleries, les ateliers de peinture, etc. D'autre part, des vases de plomb sont parfois employés dans les brasseries, les débits de vin, etc., ainsi que des vases d'étain mélangé de plomb, et le plomb se dissout en partie dans les liquides que ces vases renferment. Il en est de même des vernis (silicates à base de plomb) qui recouvrent les poteries communes et qui ne résistent pas aux acides contenus dans les préparations culinaires.

359. On opère absolument comme dans le cas du mercure, en détruisant les matières organiques par le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse qui dissout tous les composés du plomb. Le chlorure de plomb reste en dissolution dans le liquide acide, et, si on le filtre bouillant, il passera tout entier dans la liqueur de laquelle il pourra se séparer par refroidissement, s'il y en a une notable quantité. On lave à l'eau bouillante le résidu qui reste sur le filtre, et l'on dirige dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite tout le plomb à l'état de sulfure. S'il n'y a que des traces de plomb, la liqueur se colore seulement en brun. Cette réaction ne se manifeste pas avec des liqueurs diluées au $\frac{1}{200\,000}$, mais elle se voit encore très bien avec un liquide qui renferme $\frac{1}{100\,000}$ de plomb, en regardant la liqueur

dans le sens de la longueur du tube qui la renferme, et sous une épaisseur de 10 centimètres environ.

III. — Cuivre.

360. C'est le métal qui, par ses propriétés, se prête le mieux à la fabrication des vases destinés aux usages domestiques, mais l'usage de ces vases provoque de nombreux accidents. Mal entretenus, ils se recouvrent de vert-de-gris, soluble dans les liquides digestifs, et, de plus, la plupart des acides, même organiques, attaquent le cuivre en présence de l'air.

On agira encore de la même façon pour détruire les matières organiques, et la liqueur acide donnera rapidement, sous l'influence d'un courant d'hydrogène sulfuré, un précipité noir de sulfure de cuivre. Celui-ci recueilli sur un filtre, lavé avec une dissolution d'hydrogène sulfuré, puis dissous dans l'acide azotique étendu, donne une liqueur qui présente toutes les réactions des sels de cuivre.

361. Un procédé sensible et expéditif pour rechercher le cuivre dans les aliments, les médicaments, etc., consiste à épuiser la matière suspecte par de l'eau aiguisée d'acide acétique, ou à l'acidifier légèrement quand elle est liquide, puis à placer dans la liqueur, pendant quelques heures, un fil de fer poli et bien décapé, il se recouvre d'un enduit rouge mat de cuivre métallique. On peut encore enrouler autour d'un fil de fer un fil de platine qui lui est fixé par la partie supérieure, et plonger le système en partie dans le liquide suspect; le cuivre se dépose sur le platine. On lave ce fil, puis on le traite par l'acide azotique bouillant qui ne dissout que le cuivre, et donne une liqueur dans laquelle on peut constater sa présence.

IV. — Recherche des poisons métalliques en général.

362. Les procédés qui viennent d'être indiqués pour la recherche du mercure, du plomb et du cuivre sont très analogues les uns aux

autres, et lorsqu'il s'agira de retrouver un poison métallique, on pourra suivre une marche applicable dans les divers cas qui peuvent se présenter. Tout d'abord il faut remarquer que les métaux proprement dits dont les sels sont vénéneux à faible dose, et qui ont donné lieu, plus ou moins souvent, à des empoisonnements accidentels ou prémédités, sont en petit nombre ; il n'y a lieu d'ajouter aux trois, précédemment étudiés, que l'étain, l'antimoine et le zinc. Tous ces métaux, sauf le zinc, appartiennent à la catégorie de ceux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus.

Si donc il s'agit de rechercher l'un de ces corps, quel qu'il soit, on commencera par détruire les matières organiques en les traitant par le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, après les avoir convenablement divisées; on fait bouillir la liqueur filtrée pour en chasser l'excès de chlore, et l'on y dirige un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. On l'enferme alors dans un vase bouché et on l'abandonne ainsi pendant vingt-quatre heures, après lesquelles elle doit sentir très fortement encore l'hydrogène sulfuré; dans le cas contraire, on renouvelle le passage du gaz jusqu'à ce qu'il en reste en excès après vingt-quatre heures de repos. Les métaux autres que le zinc se déposent à l'état de sulfures; on décante la liqueur claire, on fait tomber le précipité sur un petit filtre, et on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Le cuivre, le plomb et le mercure donnent des sulfures noirs, celui d'étain est jaune, celui d'antimoine orangé. Il faudra, du reste, examiner alors avec le plus grand soin ce précipité de sulfure pour caractériser sans hésitation le métal qui lui a donné naissance.

363. Si l'hydrogène sulfuré n'a pas donné de précipité dans la liqueur où l'on soupçonne la présence d'un poison métallique, il est fort à présumer que ce métal est du zinc. C'est ainsi qu'on le rencontre, par exemple, dans les vins que l'on a conservés quelque temps dans des vases de zinc; le bitartrate de potasse du vin a dissous une certaine quantité de métal. On neutralise la liqueur acide par un léger excès de carbonate de soude, puis on chauffe : le zinc, s'il y en a, se précipite à l'état

d'hydrocarbonate blanc. Ce précipité, recueilli sur un filtre et lavé, est dissous dans l'acide acétique, et la dissolution additionnée d'hydrogène sulfuré; si elle renferme du zinc, il se produira un précipité blanc de sulfure tout à fait caractéristique, le zinc étant le seul métal dont le sulfure soit blanc et qui se produise dans ces circonstances.

CHAPITRE XVIII

POISONS DÉRIVÉS DES MÉTALLOÏDES

I. — Phosphore.

364. Les empoisonnements par le phosphore sont dus surtout à l'emploi des allumettes chimiques et de la pâte phosphorée dite mort aux rats; comme une quantité excessivement faible de phosphore (quelques centigrammes) peut occasionner la mort, il est important de pouvoir retrouver avec certitude de très petites proportions de ce corps mélangées à de grandes masses de matières organiques. Il faut, du reste, prouver la présence du phosphore à l'état libre, dans l'estomac, les déjections ou les aliments, car celle de l'acide phosphorique ou des phosphates qui se trouvent dans l'économie animale et dans presque toutes les substances alimentaires, ne prouverait absolument rien.

Le phosphore libre se reconnaît à son odeur caractéristique et à la propriété qu'il communique à toute la masse dans laquelle il est disséminé, de répandre des lueurs plus ou moins vives quand on l'agite dans l'obscurité.

365. **Essai préalable.** — On mélange les matières suspectes avec de l'eau distillée, de manière à obtenir une bouillie claire qu'on introduit dans un ballon. A l'intérieur, et juste au-dessus du liquide, on suspend à l'aide d'un fil de platine une bande de papier d'acétate de plomb humide; si au bout de quelque temps ce papier n'a pas bruni, on est assuré de l'absence de l'hydrogène sulfuré; on le remplace alors par un autre papier sensible impré-

gné d'une dissolution d'azotate d'argent qui, si la liqueur contient une trace de phosphore, et surtout si l'on chauffe légèrement, noircit en donnant du phosphure d'argent; le papier traité par l'eau régale donne une dissolution dans laquelle on peut reconnaître la présence de l'acide phosphorique, par exemple avec le molybdate d'ammoniaque.

366. **Procédé de Mitscherlich.** — Ces réactions sont peu sensibles. Il en est tout autrement du procédé de Mitscherlich

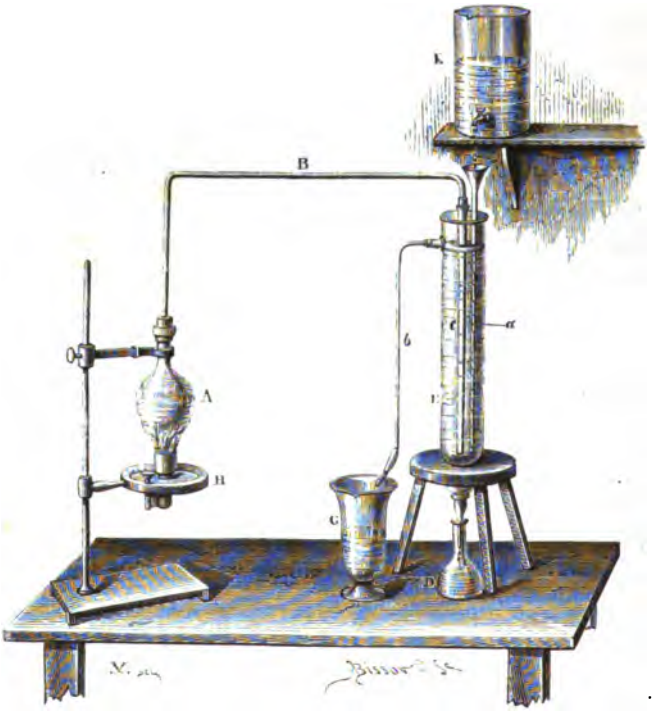


Fig. 8.

basé sur la production des lueurs phosphorescentes et sur l'isolement du métalloïde par la distillation. La matière que l'on soupçonne empoisonnée est additionnée d'un peu d'acide sulfurique, surtout si elle contient des matières féculentes, et au besoin délayée dans de l'eau, puis on l'introduit dans un ballon qu'elle

doit remplir à moitié. On ferme le ballon A (fig. 8) par un bouchon portant un long tube à dégagement B, de 2 à 3 centimètres de diamètre et de 50 à 60 de longueur. Ce tube, deux fois recourbé à angle droit, s'adapte par un bouchon à la partie supérieure d'un tube vertical C, plongé dans un manchon rempli d'eau froide, et dont la partie inférieure qui traverse la base du manchon se rend dans un petit flacon D. L'eau froide du manchon est constamment renouvelée par les tubes *a*, *b* et le flacon K. On place tout l'appareil dans une chambre obscure, et l'on chauffe le ballon avec une lampe à alcool H, en interposant un écran noir entre lui et le tube de condensation pour ne pas être gêné par la lumière de la lampe. On distille doucement le liquide, et dès que l'ébullition commence, on voit apparaître dans le ballon des lueurs phosphorescentes. Elles remontent peu à peu dans le tube de dégagement et s'établissent d'une manière permanente et très nette à l'endroit où les vapeurs passent dans la partie froide du tube vertical. Les lueurs phosphorescentes peuvent persister en ce point pendant plus d'une demi-heure, quand on distille une liqueur contenant seulement un cent-millième de phosphore. Si l'on interrompt la distillation pendant que la phosphorescence se manifeste, et qu'on la recommence après plusieurs semaines, l'appareil étant resté pendant tout ce temps dans le même état, on peut observer la phosphorescence aussi complètement qu'auparavant.

367. Pour éviter l'oxydation de petites quantités de phosphore par l'air que renferme l'appareil, on peut commencer par le remplir d'acide carbonique et distiller dans un courant lent de ce gaz. Le phosphore se condense alors dans le tube droit refroidi sous la forme de petits globules, et se rend avec l'eau dans le vase inférieur D où on peut le retrouver; cette eau a la propriété de luire quand on l'agite dans l'obscurité. On peut reconnaître ainsi 6 milligrammes de phosphore mélangés à 200 grammes de matières étrangères.

Ce procédé si délicat présente pourtant une cause d'erreur. Certains produits de la putréfaction des matières animales empêchent l'apparition des lueurs phosphorescentes; il en est de même

de la créosote et de l'essence de térébenthine. L'alcool et l'éther agissent d'une manière semblable, mais comme ils passent très rapidement à la distillation, la phosphorescence apparaît aussitôt qu'ils se sont dégagés.

Au fond du flacon dans lequel s'écoule le liquide distillé on retrouve de petits grains de phosphore qu'il est facile de reconnaître pour tels.

368. Pour recueillir le phosphore disséminé dans une grande quantité de matière organique on peut se servir du soufre. La matière soupçonnée, rendue acide par de l'acide sulfurique, est placée avec quelques morceaux de soufre dans une cornue tubulée, et l'on fait bouillir le mélange pendant une demi-heure environ; on laisse refroidir le tout, on enlève les morceaux de soufre et on les lave : ils contiennent tout le phosphore libre que renfermait la substance examinée. Si ce métalloïde est en excès, le produit est liquide à la température ordinaire ; si c'est le soufre qui domine, la combinaison est solide et cristallisée, mais molle. Quand le soufre ne contient que 1 ou 2 centièmes de phosphore, il peut encore fumer à l'air et se colorer en noir lorsqu'on le mouille avec une dissolution d'azotate d'argent; chauffé au bain-marie il devient phosphorescent dans l'obscurité, même quand il contient encore moins de phosphore. En traitant ce soufre par l'acide azotique, le phosphore se dissout facilement à l'état d'acide phosphorique, qu'il est facile de précipiter, après neutralisation de la liqueur, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

369. Quand le phosphore est partiellement oxydé et transformé en acide phosphoreux, on peut reconnaître sa présence à l'aide de la réaction suivante qui se produit également avec le phosphore libre. La matière soumise à l'examen est traitée par du zinc pur et de l'acide sulfurique, dans l'appareil de Marsh ou dans un appareil analogue, en ayant soin que le dégagement d'hydrogène soit lent. Le phosphore passe à l'état d'hydrogène phosphoré, facile à reconnaître à son odeur et à sa propriété de brûler avec une flamme éclairante, qui, écrasée contre une plaque de porcelaine, prendra

une teinte verdâtre caractéristique. Il faut faire brûler le gaz à l'orifice d'un bec de platine et non pas d'un tube de verre, car la coloration jaune due à la soude du verre masquerait celle du phosphore; il vaut mieux allumer le jet gazeux à la lumière du jour que dans l'obscurité, la coloration verte est bien plus sensible; enfin la présence de l'alcool, de l'éther et de certaines vapeurs organiques empêche la réaction.

II. — Arsenic.

370. Le poison doit être recherché dans le contenu de l'estomac et des intestins, dans ces organes eux-mêmes, puis dans le foie, la rate et les poumons, l'urine et les matières fécales. Avant tout on doit examiner les aliments et les matières vomies : on les place dans des capsules de verre ou de porcelaine neuves et propres, puis on les examine à la loupe; on retrouve ainsi parfois de petits grains blancs et durs, quelquefois translucides, qu'on enlève avec des pinces. On les rencontre souvent dans les replis de la muqueuse de l'estomac ou des intestins. L'acide arsénieux étant très-lourd, en lavant le contenu de ces viscères avec de l'alcool et décantant les matières organiques les plus légères, on arrive parfois à séparer une certaine quantité de poudre d'acide arsénieux.

371. La matière blanche soupçonnée d'être de l'acide arsénieux doit être lavée avec grand soin pour la débarrasser complètement des matières organiques, puis soumise aux essais suivants :

Elle doit être en grains blancs, laiteux, durs et cassants, ou en poudre blanche.

Un grain d'acide arsénieux sec, placé dans un long tube bouché et chauffé sur le bord d'une flamme, se volatilise sans fondre et se condense à la partie supérieure du tube en un dépôt blanc, qui, examiné à la loupe, surtout au soleil, se montre formé d'octaèdres brillants; ce sublimé se déplace très facilement par la chaleur.

Un petit fragment jeté sur un morceau de charbon rouge se volatilise en produisant une forte odeur d'ail; sur de la porcelaine

chauffée au rouge il se volatiliserait sans éprouver de réduction, et ne dégagerait pas cette odeur alliacée caractéristique.

Une parcelle d'acide arsénieux chauffée dans un tube bouché avec un fragment d'acétate de potasse fondu, gros comme une tête d'épingle, dégage l'odeur repoussante qui caractérise l'oxyde de cacodyle.

On introduit un fragment d'acide arsénieux dans un tube étroit fermé par un bout avec quelques fragments de charbon préalablement calciné; on chauffe le tube d'abord à l'endroit où est le charbon, puis l'acide arsénieux en même temps que le charbon. L'arsenic est ramené à l'état métallique et se condense sous la forme d'un anneau dans les parties froides du tube. On peut remplacer le charbon par un mélange à parties égales de carbonate de soude sec et de cyanure de potassium fondu, qui joue le rôle d'un réducteur énergique. Il suffira de chauffer l'acide arsénieux avec six fois son poids de ce mélange dans un tube bouché, pour voir apparaître l'anneau d'arsenic métallique.

La solution bouillante d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique est réduite à l'état métallique par le protochlorure d'étain. Le métal se sépare sous la forme d'un dépôt brun volumineux. On peut retrouver ainsi 1 milligramme d'acide arsénieux dans 500 grammes de liqueur (Bettendorff, *Ztsch. f. Chem.*, t. V, p. 592).

La solution d'acide arsénieux, acidulée par l'acide chlorhydrique, donne un précipité jaune sous l'influence de l'hydrogène sulfuré; la précipitation est complète, et une liqueur qui ne contient que 3 centigrammes d'acide arsénieux par litre donne après vingt-quatre heures un précipité très visible. Ce précipité, insoluble dans l'acide chlorhydrique, doit se dissoudre au contraire dans les sulfures alcalins et dans l'ammoniaque.

Les arsénites en solutions neutres donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune caractéristique d'arsénite d'argent, soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque; la solution ammoniacale chauffée abandonne de l'argent métallique. On peut reconnaître ainsi 1 milligramme d'acide arsénieux dissous dans 200 grammes d'eau.

Une petite quantité de la matière, dissoute dans l'eau aiguisée

d'acide chlorhydrique et introduite dans l'appareil de Marsh, doit donner l'anneau caractéristique d'arsenic métallique.

On dissout dans l'eau une parcelle de l'acide arsénieux avec une goutte d'acide chlorhydrique et l'on évapore à sec dans une capsule de porcelaine; après avoir ajouté quelques gouttes d'ammoniaque, le résidu repris par l'eau donne avec le sulfate de cuivre un précipité vert d'arsénite de cuivre. Cette réaction, très sensible, permet de reconnaître 3 centigrammes d'acide arsénieux dilués dans 8 litres d'eau.

372. Lorsqu'on n'a pas pu isoler d'arsenic sous la forme de grains ou de poudre d'acide arsénieux, le poison est intimement mêlé aux matières organiques ou même dissous par elles, il peut également être contenu dans la masse du sang ou des différents organes qui ont pu l'absorber. Dans ce cas, avant d'entreprendre la recherche de l'arsenic, il faut tout d'abord dissoudre et détruire entièrement, par des réactifs appropriés, la masse des matières organiques, et il est bon d'examiner séparément chaque organe avec les matières qu'il renferme, afin de savoir jusqu'où l'arsenic a pu pénétrer. La destruction des matières organiques peut s'effectuer de plusieurs manières.

373. 1° **Méthode de Frésénius et Babo.** — On détruit ces substances, comme on l'a déjà vu à propos de la recherche du mercure, avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse; on ajoute d'abord au liquide, que l'on chauffe au bain-marie dans un ballon, 15 grammes de chlorate pulvérisé pour 100 de liqueur, puis, dès que le liquide se fonce en couleur, on y projette de ce sel par portions d'environ 2 grammes; l'addition de chaque quantité nouvelle détermine un dégagement de gaz; il faut donc prendre garde à ce que le liquide ne mousse et ne sorte du ballon, accident moins à craindre quand on ne chauffe qu'au bain-marie. Lorsque, après la dernière addition de chlorate, le liquide jaune ne se colore plus sensiblement après quinze à trente minutes de chauffe, on chasse l'excès de chlore par l'évaporation à l'air libre, ou mieux par un courant d'acide carbonique que l'on dirige dans la liqueur :

le passage lent de ce gaz pendant deux minutes produit plus d'effet qu'une évaporation d'une heure au bain-marie; enfin le liquide est filtré chaud, et les lavages du filtre se font à l'eau bouillante. Par ce procédé, la destruction des matières organiques n'est pas totale, une partie du tissu cellulaire, de la graisse reste dans le résidu dont le lavage devient incomplet et difficile, et qui peut retenir un peu du toxique ; il faut se rappeler aussi que tout excès d'acide chlorhydrique ou de chlorate de potasse est nuisible.

374. 2° **Méthode de Flandin et Danger.** — Les matières organiques coupées par petits morceaux, ainsi que le résidu de la dessiccation des liquides, sont introduits dans une capsule de porcelaine avec le quart environ de leur poids d'acide sulfurique concentré pur; on chauffe et l'on dessèche avec précaution la pâte noire qui se produit. Le charbon obtenu est friable; on le divise et on le mouille avec de l'acide azotique ou de l'eau régale, pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique. On évapore à siccité afin de chasser l'excès d'acide, et l'on reprend le charbon broyé par de l'eau distillée bouillante, puis on le sépare par filtration. Par ce procédé on perd un peu d'arsenic à l'état de chlorure quand les matières organiques renferment de petites quantités de sel marin, ce qui est le cas général; on remédie à cet inconvénient en opérant dans une cornue, et condensant dans un récipient les produits de la distillation; mais il se produit une mousse qui rend très difficile la conduite de l'opération.

375. 3° **Méthode de Schneider et Fyfe.** — On introduit dans une grande cornue tubulée la matière organique, solide et liquide, et on lui ajoute un poids égal au sien de sel marin pur, fondu et en petits morceaux. On ajuste un récipient au col de la cornue et, par un tube à entonnoir adapté à la tubulure, on verse une quantité d'acide sulfurique suffisante pour décomposer tout le sel marin. Quand l'effervescence et le dégagement d'acide chlorhydrique ont cessé, on distille le mélange renfermé dans la cornue en refroidissant bien le récipient. Tout l'arsenic passe à l'état de

chlorure, qui se produit surtout à la fin de l'opération, quand les liqueurs sont concentrées, de sorte qu'il faut pousser assez loin la distillation. On doit éviter un excès d'acide sulfurique, qui, avec la matière charbonneuse, donnerait de l'acide sulfureux; tout l'arsenic se condense dans la liqueur que renferme le récipient.

376. 4° **Méthode de Wöhler.** — Les substances empoisonnées, broyées et réduites à l'état de pâte, sont placées dans un grand flacon (on facilite la division de la matière en la mélangeant dans le mortier avec du sable siliceux bien lavé), puis on y fait passer jusqu'à saturation un courant de chlore, préparé à l'aide de l'acide chlorhydrique et du bioxyde de manganèse; le gaz est lavé dans une colonne d'eau de petit volume mais de grande hauteur. Le flacon qui renferme la matière organique est placé dans un bain d'eau chauffée à 50 degrés environ, afin de rendre la réaction plus facile. Quand la matière est complètement saturée de gaz, elle est coagulée et blanche; on ferme le flacon et, vingt-quatre heures après, il doit répandre une forte odeur de chlore. S'il en est ainsi, on porte la masse à l'ébullition pour chasser l'excès de chlore, on filtre et on lave à l'eau bouillante le résidu.

377. La liqueur arsenicale dépourvue de matière organique obtenue par l'une de ces méthodes, est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'elle en soit sursaturée. On chauffe le liquide à 50 ou 60 degrés pendant une demi-heure, tandis qu'on y fait passer le courant de gaz, pour faciliter la précipitation du sulfure d'arsenic, puis on le laisse refroidir, tout en entretenant le passage de l'hydrogène sulfuré; après vingt-quatre heures de repos, on décante sur un filtre aussi petit que possible le précipité gris sale qui s'est formé; la liqueur filtrée est saturée de nouveau d'acide sulfhydrique, puis abandonnée à elle-même, afin de s'assurer qu'elle ne donnera pas un nouveau précipité.

Le sulfure d'arsenic est plus ou moins mélangé de matières organiques précipitées en même temps que lui et qu'il est indispensable de détruire. Pour cela, on place le filtre lui-même dans un grand creuset de porcelaine avec de l'acide nitrique, jusqu'à ce que toute

la masse soit homogène. On neutralise l'acide libre par du carbonate de soude et l'on évapore doucement à sec, en ayant soin que la liqueur contienne une quantité suffisante de nitrate de soude. On chauffe graduellement le creuset jusqu'à ce que le sel soit en fusion ; il noircit d'abord, puis se résout en un liquide incolore et limpide qui reste immobile ; on est sûr alors que toute la substance organique est brûlée, et l'arsenic transformé en arséniate de soude. On ajoute dans le creuset même, après son refroidissement, de l'acide sulfurique concentré goutte à goutte, puis on chauffe doucement de façon à chasser la totalité des composés nitrés et à transformer la matière en bisulfate de soude. Il faut éviter dans cette opération la présence de tout composé chloré, qui occasionnerait une perte d'arsenic à l'état de chlorure.

La masse saline refroidie est dissoute dans le creuset à l'aide d'une petite quantité d'eau bouillante, puis introduite dans l'appareil de Marsh.

378. **Appareil de Marsh.** — Cet appareil se compose d'un flacon A à deux tubulures, de 1 litre environ de capacité (fig. 9

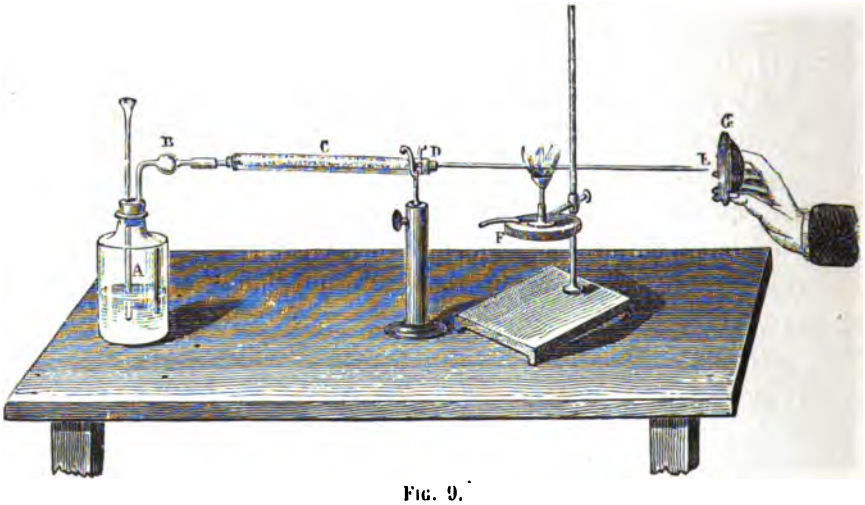


Fig. 9.

L'une des tubulures, fermée par un bouchon neuf, laisse passer un entonnoir; l'autre porte un tube recourbé à angle droit,

muni sur sa partie verticale d'une boule B de 2 centimètres de diamètre environ, destinée à retenir les petites bulles de liquide qui pourraient être entraînées et qui retombent dans le flacon. Aussi l'extrémité du tube à boule par laquelle le gaz arrive doit-elle être terminée par une section oblique, afin de faciliter cet écoulement du liquide condensé. L'autre bout s'adapte, par l'intermédiaire d'un bouchon, à un second tube C de 2 centimètres environ de diamètre, de 15 de longueur, rempli de fragments de chlorure de calcium pur, fondu, et bien exempt de poussière. Deux tampons d'amiante préalablement calcinée retiennent le chlorure de calcium aux extrémités. Après le tube desséchant on en adapte un autre DE, en verre de Bohême peu fusible, absolument exempt de plomb, long de 50 à 75 centimètres, de 5 à 7 millimètres de diamètre intérieur, et dont le verre a 1 millimètre 1/2 d'épaisseur. Ce tube effilé à son extrémité E sera chauffé au rouge sur une longueur de 30 centimètres environ et pendant une heure au moins, soit avec une forte lampe à alcool F, soit avec une grille à gaz ou à charbon, en ayant soin de soutenir le verre qui se ramollit.

Le flacon à deux tubulures peut être remplacé par un flacon à col droit muni d'un bon bouchon percé de deux trous.

379. On commence par introduire dans le flacon 100 grammes environ de zinc en grenaille, et on le remplit à moitié d'eau distillée, puis on verse à l'aide du tube à entonnoir, et par petites portions, de l'acide sulfurique pur, en opérant lentement, de manière à éviter un trop grand échauffement du liquide et la production d'hydrogène sulfuré. On continue le dégagement de gaz jusqu'à ce que tout l'appareil soit bien purgé d'air et entièrement rempli d'hydrogène; c'est alors seulement qu'on chauffe le tube jusqu'au rouge, en entretenant le dégagement continu d'hydrogène au moyen de petites quantités d'acide qu'on ajoute de temps en temps; il ne faut alors se servir que d'acide étendu de sept fois son volume d'eau et refroidi. Si les réactifs employés contiennent des traces d'arsenic, il se forme un anneau métallique miroitant dans le tube au delà de la partie chauffée, et il faudra renouveler l'appareil. Il va sans dire que l'on devra examiner, en les intro-

duisant dans l'appareil bien exempt d'arsenic, tous les réactifs, sans exception, que l'on devra employer dans l'analyse : l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, le zinc, le bioxyde de manganèse, etc. Pour cet essai, le chlorate de potasse devra être préalablement calciné et transformé en chlorure de potassium, les azotates et la potasse seront amenés à l'état de sulfates. Dans ces épreuves il faut opérer toujours sur 30 grammes, au moins, de matière. Si le zinc dont on se sert contient des traces d'arsenic, le meilleur moyen de l'en débarrasser consiste à le fondre à plusieurs reprises avec du nitrate de potasse, l'arsenic s'oxyde, passe à l'état d'arséniate de potasse, et reste dans la scorie saline qui surnage le culot de métal.

380. Quand, après l'essai des réactifs et de l'appareil, on est certain que le tout est complètement exempt d'arsenic, on introduit par le tube à entonnoir la solution suspecte (1), et l'on continue le dégagement d'hydrogène tout en maintenant au rouge la partie chauffée du tube DE. On a bien soin, en versant le liquide, de prendre garde qu'il ne s'introduise pas d'air en même temps que lui dans le flacon. S'il y a de l'arsenic, on ne tardera pas à voir apparaître au delà de la partie chauffée du tube un anneau qui, d'abord brun, devient brillant et s'accroît peu à peu, de manière à constituer un miroir métallique opaque quand l'arsenic est en quantité notable ; on enflamme alors l'hydrogène qui sort à l'extrémité du tube de dégagement, et l'on écrase la flamme avec de la porcelaine un peu épaisse, de manière à la refroidir et à empêcher la combustion de l'arsenic, qui se dépose alors en taches brillantes, brunes ou noires, que l'on peut quelquefois obtenir en grand nombre. Cela arrive surtout lorsque la partie chauffée du tube n'est pas très longue et qu'il échappe à la décomposition une portion plus ou moins grande d'hydrogène arsénié

(1) Il faut que la solution destinée à être introduite dans l'appareil de Marsh soit absolument privée de matières organiques ; celles-ci en effet, même en faible quantité, détermineraient la formation d'une mousse abondante qui remplirait le flacon, puis en sortirait par les tubes, et rendrait ainsi l'opération impossible.

qui donne lieu aux taches en question. On peut se servir à volonté d'une plaque de porcelaine dégourdie, d'un couvercle de creuset, d'une capsule ou d'une soucoupe de porcelaine G; la plaque doit être promenée dans la flamme, pour que l'arsenic qui s'est déposé ne soit pas volatilisé par la température trop élevée qui se produirait en un seul point; il ne faut pas se servir de terre de pipe ni de faïence, dont la couverte, qui contient du plomb, donnerait, par sa réduction, des taches noires, lors même qu'il n'y aurait pas d'arsenic. La flamme qui brûle à l'extrémité du tube de verre est jaune, colorée qu'elle est par la soude de ce verre; mais si, comme cela est nécessaire dans la recherche du phosphore, le tube est terminé par le bec de platine d'un chalumeau, la flamme de l'hydrogène mélangé d'hydrogène arsénié est blanc bleuâtre et livide.

381. Quand le miroir métallique cesse de s'accroître et que la flamme ne donne plus de taches, on arrête l'opération, on fond le tube de dégagement en sa partie rouge, puis on le ferme à sa pointe effilée, de manière à conserver l'anneau miroitant en vase clos. Si la liqueur renferme beaucoup d'arsenic, on ne l'introduit qu'en plusieurs fois dans l'appareil; le tube de dégagement est alors très long, et chauffé successivement en différents points, de manière à produire l'anneau métallique à plusieurs places; l'opération terminée on le coupe à la lime en autant de morceaux qu'il y a d'anneaux, et on les enferme dans des tubes scellés jusqu'au moment où on les examinera.

Si après une heure de chauffe on n'obtient ni anneau ni miroir, et si la flamme ne produit pas de taches, on en peut conclure l'absence de l'arsenic, si dans la première partie de l'examen des matières on a pris les précautions suffisantes pour ne perdre aucune quantité du poison qu'elles peuvent contenir. D'après Otto, 100 centimètres cubes d'une liqueur contenant 1 milligramme d'acide arsénieux donnent un dépôt très visible; d'autres auteurs admettent un dixième de milligramme comme limite de la sensibilité. Il paraît, dans tous les cas, nécessaire de n'introduire que par petites portions le liquide arsenical.

382. Mais il faut se rappeler que l'antimoine, surtout lorsqu'il est dissous sous la forme d'un sel, donne, dans les mêmes conditions que l'arsenic, de l'hydrogène antimonié gazeux. Celui-ci, comme l'hydrogène arsénié, se décompose en traversant un tube chauffé, et produit sur le verre ou la porcelaine, soit un miroir, soit des taches tout à fait semblables à celles de l'arsenic. Or, des préparations antimoniées, en particulier l'émétique, sont souvent administrées comme remèdes internes, de sorte qu'il est de la plus grande importance de savoir distinguer sans ambiguïté si les anneaux et les taches que l'on a obtenus proviennent de l'arsenic ou de l'antimoine.

Caractères distinctifs de l'antimoine et de l'arsenic.

383. *a*. Le dépôt arsenical (anneau ou tache) doit présenter l'aspect d'une couche mince d'un brun métallique à nuance fauve quand il est mince. Le dépôt d'antimoine est noir velouté.

b. Les bords de l'anneau antimonial ont l'aspect fondu, ce qui n'a pas lieu avec l'arsenic.

c. L'anneau arsenical ne se produit qu'au delà de la partie chauffée; avec l'antimoine, qui est bien moins volatil, on obtient souvent un anneau à chaque extrémité de cette partie du tube; de plus, l'anneau arsenical présente souvent deux régions distinctes, l'une mate et blanche, l'autre plus brillante, ce qui avec l'antimoine n'a jamais lieu.

d. L'anneau arsenical chauffé dans un courant de gaz inerte (hydrogène, azote, acide carbonique, etc.) se déplace très facilement, et l'on peut l'amener jusqu'à l'extrémité du tube. En l'en faisant sortir, l'arsenic s'oxyde partiellement à l'air et donne l'odeur alliacée caractéristique; chauffé dans un courant d'air, il se transforme en acide arsénieux qui se dépose dans les parties froides du tube sous la forme d'un enduit cristallin très réfringent, formé d'octaèdres ou de tétraèdres réguliers. L'antimoine se déplace difficilement dans le courant de gaz inerte, et tandis que

l'arsenic se volatilise sans présenter la moindre trace de fusion, il fond, lui, avant de se volatiliser, en petits globules brillants facilement observables à la loupe. En s'oxydant au contact de l'air, l'antimoine ne développe aucune odeur alliacée, et il se transforme en une poudre amorphe d'oxyde d'antimoine.

384. *e*. Une solution d'hypochlorite de soude fait disparaître instantanément une tache arsenicale; l'antimoine n'est pas dissous et ne se détache que mécaniquement; si la tache contient les deux métaux à la fois, on verra le bord plus riche en arsenic se dissoudre, et le centre rester intact. L'hypochlorite alcalin ne doit pas renfermer de chlore libre; on l'obtient en précipitant par du carbonate de soude une solution d'hypochlorite de chaux et conservant le liquide filtré dans des flacons bouchés à l'émeri.

f. Une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque versée sur une tache d'antimoine la dissout instantanément. La matière évaporée avec précaution, laisse un dépôt orangé de sulfure d'antimoine immédiatement soluble dans une goutte d'acide chlorhydrique.

Le même sulfhydrate ne dissout que plus lentement une tache arsenicale; le résidu de l'évaporation est du sulfure jaune d'arsenic, insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'ammoniaque étendue.

g. Si l'on fait traverser le tube qui contient l'anneau par un courant d'hydrogène sulfuré, en chauffant légèrement, le métal se transforme en sulfure, jaune si c'est de l'arsenic, orangé rouge et le plus souvent noir si c'est de l'antimoine; de plus, le sulfure d'arsenic est beaucoup plus volatil que celui d'antimoine. Si l'on fait alors passer dans le même tube un courant d'acide chlorhydrique sec, le sulfure d'arsenic demeurera inattaqué, tandis que celui d'antimoine se volatilisera sous la forme de chlorure.

h. Une goutte d'acide nitrique de densité égale à 1,3 dissout à froid l'arsenic et l'antimoine; l'arsenic est transformé en acide arsénieux, et si l'on ajoute une goutte d'azotate d'argent ammoniacal, elle donnera un beau précipité jaune d'arsénite d'argent, tandis que l'antimoine n'est pas précipité dans ces circonstances.

L'azotate d'argent ammoniacal s'obtient en versant goutte à goutte de l'ammoniaque dans une dissolution de nitrate d'argent, jusqu'à ce que le précipité formé d'abord se soit redissous.

i. En employant de l'acide azotique plus concentré et en quantité plus grande, l'arsenic se transforme en acide arsénique ; on évapore doucement à sec, puis on ajoute un peu de nitrate d'argent ammoniacal, et l'on évapore de nouveau. L'arsenic donnera un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque, et caractéristique. L'antimoine transformé en oxyde ne donne rien avec le nitrate d'argent.

k. Le sulfure d'arsenic se dissout dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque ; celui d'antimoine y demeure insoluble.

l. La tache arsenicale exposée aux vapeurs d'iode devient blanc jaunâtre, puis brune ; elle disparaît ensuite quand on chauffe faiblement au contact de l'air, et de l'hydrogène sulfuré versé sur la place qu'elle occupait y produit une tache jaune que l'ammoniaque fait disparaître. L'antimoine, dans les mêmes circonstances, devient d'abord brun, puis orangé. L'hydrogène sulfuré donne une tache rouge orangé que l'ammoniaque ne fait pas disparaître.

m. Le dépôt d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique donne, quand la liqueur n'est pas très acide et qu'on lui ajoute de l'eau, un précipité blanc d'oxychlorure d'antimoine, soluble dans l'acide tartrique ; la liqueur produit avec l'hydrogène sulfuré le précipité orangé caractéristique.

n. Le sulfure, dissous dans un peu d'eau régale, est traité par de l'acide sulfureux qui réduit l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux ; on évapore à sec pour chasser l'acide sulfureux en excès, puis on reprend par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, et l'on chauffe la liqueur concentrée après y avoir plongé un fil de cuivre ou une lame de laiton. L'arsenic et l'antimoine réduits, déposeront sur le fil ou sur la lame un enduit gris de fer, qui se détache facilement quand on chauffe le cuivre avec de l'ammoniaque ; il est facile alors de reconnaître sur le précipité à quel métal on a affaire. Si les deux métaux sont mélangés, on les chauffera très doucement

dans un courant très lent d'hydrogène; l'arsenic se volatilisera seul. On peut ainsi retrouver ces métaux dans une liqueur diluée au $\frac{1}{250\,000}$. Il faut éviter la présence de l'acide sulfureux, qui donnerait sur le cuivre un dépôt de couleur analogue.

Telles sont les réactions principales qui permettent de distinguer les anneaux et les taches d'arsenic de ceux que donne l'antimoine; il faudra autant que possible les effectuer toutes pour acquérir le plus grand degré de certitude; on se bornera, quand on n'aura que peu de matière à sa disposition, aux réactions les plus caractéristiques.

385. **Recherche de l'arsenic longtemps après la mort.** — Quand le corps à examiner a été enterré depuis des mois et quelquefois des années, quand il est dans un état de putréfaction complète, les recherches deviennent des plus difficiles, laborieuses et repoussantes; on ne peut plus distinguer les différents organes les uns des autres, et il faut opérer sur la totalité des matières molles. Le meilleur moyen pour arriver à la destruction des substances organiques dans ce cas particulier est le suivant :

On traite les parties molles dans une grande capsule de porcelaine, par de l'acide azotique pur moyennement concentré, et l'on chauffe sur un bain de sable, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que toutes les matières organiques soient détruites ou dissoutes en formant un mélange pâteux homogène. On neutralise alors par du carbonate de potasse ou de la potasse, et l'on ajoute un poids de salpêtre finement pulvérisé, égal à celui des matières primitives; on évapore à sec en remuant constamment, puis on introduit par petites portions la substance sèche, dans un creuset de terre chauffé au rouge vif. Les matières organiques sont entièrement brûlées, et l'arsenic transformé en arséniate de potasse. Il est important d'ajouter juste la quantité suffisante de nitre, car s'il y en a trop il gênera les opérations ultérieures; s'il n'y en a pas assez, une partie de la matière organique n'est pas brûlée et de l'arsenic peut s'échapper; il faut donc faire un essai préliminaire sur une petite portion du mélange. Si après la déflagration le résidu contient un excès de charbon qui le rend noir, il faut

ajouter peu à peu du salpêtre, et juste en quantité telle qu'il soit parfaitement blanc après nouvelle déflagration.

386. On dissout, dans le moins possible d'eau bouillante, la masse qui renferme avec de l'arséniate de potasse, des azotate, azotite et carbonate de potasse, on verse la liqueur trouble ou non (par un peu de silice et de phosphate de chaux) dans une capsule de porcelaine, et on lui ajoute peu à peu un faible excès d'acide sulfurique concentré et pur. On chauffe doucement en agitant sans cesse, de manière à chasser la totalité des composés nitrés mis en liberté par l'acide sulfurique. Après refroidissement, on traite la matière par un peu d'eau froide, et l'on sépare la solution de la grande quantité de sulfate de potasse qui reste non dissous. On lave ce dernier à l'eau froide, on réunit toutes les eaux de lavage et l'on fait passer dans le liquide obtenu un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure d'arsenic est séparé et traité comme il a été dit plus haut (n° 377), afin d'obtenir une liqueur qui sera introduite dans l'appareil de Marsh.

387. Il faut se rappeler, dans le cas qui nous occupe, que certains terrains sont arsenicaux, et qu'ils communiquent cette propriété aux eaux qui les traversent; il convient par conséquent de faire en même temps l'analyse du terrain qui avoisine le cadavre, en prenant de la terre au-dessus et autour du cercueil. En opérant ainsi on n'a pas à craindre que l'arsenic trouvé dans la terre provienne du cadavre lui-même, ou que celui qu'on retrouve dans le corps ait son origine dans les eaux qui ont traversé les couches supérieures.

L'appareil de Marsh servira, du reste, à la recherche de l'arsenic dans tous les cas où l'on voudra constater la présence de ce métalloïde, comme dans certaines eaux minérales, dans certains minéraux, etc. D'une manière générale, il suffira de dissoudre la matière de façon à obtenir une liqueur privée de composés organiques et de substances oxydantes; cette liqueur introduite dans l'appareil donnera naissance à des anneaux et à des taches que l'on examinera avec détail, comme on vient de l'exposer.

388. **Taches autres que celles d'arsenic ou d'antimoine.** — 1° *Taches de zinc.* — Si, à un instant donné, le dégagement de gaz s'effectue d'une façon tumultueuse, un peu du sel de zinc formé peut être entraîné par le courant, ne pas s'arrêter sur le coton et arriver dans la flamme où il sera réduit à l'état métallique. Cela peut se produire surtout quand le liquide contient de l'acide chlorhydrique, le chlorure de zinc étant, bien plus facilement que le sulfate, réductible par l'hydrogène. Le zinc métallique se dépose sur les soucoupes de porcelaine sous la forme de taches grises. Celles-ci s'effacent lentement à l'air en s'oxydant; elles ne présentent d'ailleurs aucun des caractères propres aux dépôts d'antimoine ou d'arsenic.

389. 2° *Taches charbonneuses.* — Quand la matière organique n'a pas été absolument détruite, on peut observer, dans certains cas, la formation de taches brunes ou noirâtres, quelquefois brillantes, et qui sont constituées par un dépôt de charbon impur. Ces taches chauffées au rouge dans un courant d'air sec disparaissent lentement sans laisser de résidu; elles ne se dissolvent qu'avec difficulté dans l'acide azotique bouillant, et elles ne présentent, elles non plus, aucune des propriétés des taches analogues d'arsenic ou d'antimoine.

III. — Acide cyanhydrique et cyanures alcalins.

390. La recherche de l'acide cyanhydrique, matière éminemment instable quand elle est en solution étendue et mélangée de substances organiques, est très délicate et ne peut avoir lieu que très peu d'heures après la mort; l'analyse du sang peut seule fournir quelques résultats. Les cyanures alcalins doivent être recherchés surtout dans le contenu de l'estomac et dans les parties supérieures de l'intestin.

Les matières suspectes sont finement divisées et réduites en bouillie claire avec de l'eau distillée, puis introduites dans une cornue qui communique avec un réfrigérant de Liebig. On ajoute

un excès d'acide tartrique destiné à décomposer les cyanures alcalins et à mettre l'acide cyanhydrique en liberté. La distillation s'effectue au bain-marie dans une dissolution de chlorure de calcium, de telle sorte que la température ne dépasse pas 105 degrés. L'acide cyanhydrique très volatil passe le premier et se condense dans les premières portions du liquide distillé. S'il se trouve en quantité un peu notable, on le reconnaît tout de suite à son odeur caractéristique; dans tous les cas le liquide distillé sera soumis aux essais suivants :

391. 1° On neutralise la liqueur par la potasse, puis on lui ajoute un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer, de manière à produire du bleu de Prusse. Cette réaction s'effectue en opérant comme il a déjà été indiqué (nos 97-200). On peut retrouver par ce procédé 3 milligrammes d'acide, dilués dans 200 centimètres cubes d'eau.

2° Une partie de la liqueur est neutralisée par la potasse, puis mélangée à quelques gouttes d'une solution d'acide picrique, et l'on chauffe vers 50 ou 60 degrés. S'il y a de l'acide cyanhydrique, la masse prend une coloration rouge (*Braun*). Mais certains corps réducteurs autres que cet acide peuvent donner la même réaction.

3° On évapore une portion du liquide à sec après lui avoir ajouté quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, de manière à provoquer la formation de sulfocyanure d'ammonium. On reprend par très peu d'eau, et l'on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique et une de perchlorure de fer; pour peu que la liqueur primitive ait contenu d'acide cyanhydrique, on voit apparaître la couleur rouge de sang que les sels de sesquioxyde de fer donnent au contact des sulfocyanures alcalins. Cette réaction est plus sensible que celle du bleu de Prusse.

4° On distille une portion du liquide avec un peu de borax en poudre destiné à retenir l'acide chlorhydrique, s'il y en a quelque trace, puis le produit distillé est additionné d'une petite quantité d'acide azotique et d'azotate d'argent. S'il renferme de l'acide cyanhydrique, il forme un précipité blanc de cyanure

d'argent, insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble dans la potasse et l'ammoniaque. Ce précipité lavé et séché donne, quand on le chauffe dans un tube bouché, un dégagement de cyanogène reconnaissable à son odeur, et laisse un résidu qui contient du paracyanogène.

5° On ajoute au liquide distillé quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre renfermant 1 gramme de sel par litre d'eau, et quelques gouttes de teinture alcoolique de gaïac à 5 p. 100, récemment préparée. On obtient une coloration bleue, même avec de l'acide cyanhydrique dilué au cent-millième (*Schönbein*). Il est bon de remarquer, toutefois, que cette coloration se produit également avec d'autres substances que l'acide cyanhydrique, avec l'ammoniaque en particulier.

CINQUIÈME SECTION

ANALYSE QUALITATIVE DES GAZ ET DES MÉLANGES GAZEUX

CHAPITRE XIX

MANIÈRE D'OPÉRER SUR LES GAZ

392. Lorsqu'il s'agit de reconnaître la nature d'un gaz simple, ou celle des gaz qui constituent un mélange, on utilise certains réactifs qui, se combinant à quelques-uns des gaz pour former des substances solides ou liquides, permettent de les séparer ainsi de ceux sur lesquels ces mêmes réactifs n'ont pas d'action. Le mélange dont on cherche la nature est introduit dans une grande éprouvette placée sur le mercure, et pour les différentes expériences on en fait passer de petites quantités dans des tubes de verre fermés à un bout, présentant le même diamètre que les tubes d'essais ordinaires, mais une longueur double. Le diamètre ne doit pas dépasser 12 à 14 millimètres, pour qu'on puisse facilement fermer avec le pouce la partie ouverte du tube, et agiter les gaz avec les réactifs qui sont en contact avec eux. D'autre part, le verre doit être un peu plus épais que celui des tubes d'essais ordinaires, afin que pendant cette agitation le mercure frappant contre l'extrémité fermée ne la brise pas. Pour transvaser une portion du gaz de la grande éprouvette dans un tube d'essai, on emplit ce dernier d'eau ou de mercure et l'on opère dans une cuve assez grande pour que l'éprouvette-réservoir y puisse tenir dans toute sa longueur, et reste entièrement recouverte d'eau ou de mercure; on place la grande éprouvette dans une position presque horizontale, pour en faire sortir le gaz bulle à bulle, en ayant soin de tenir à

proximité et presque verticalement le tube d'essai, dans l'ouverture duquel on engage un petit entonnoir, de manière à recueillir plus facilement les bulles qui sortent de l'éprouvette réservoir. Quand le tube est à moitié ou au tiers rempli, on relève la grande éprouvette, on retire l'entonnoir et l'on introduit le réactif dont on veut examiner l'action.

393. Toutes les fois que l'on a essayé sur un gaz ou sur un mélange gazeux l'action d'un réactif, on doit faire passer dans un nouveau tube d'essai le résidu qui reste, avant de le mettre en contact avec une autre substance.

Lorsqu'un tube placé sur le mercure contient un mélange gazeux et un réactif, du sulfate de cuivre par exemple, il faut enlever ce dernier avant d'en introduire un nouveau. Pour cela on soulève le tube en le fermant avec le doigt et on le porte sur un vase plein d'eau; le mercure tombe au fond, de l'eau le remplace et dissout le réactif en excès; on agite pour faciliter cette dissolution, puis, fermant le tube avec le doigt, on le reporte sur la cuve à mercure; là, en le prenant des deux mains, tout en le maintenant fermé, on le couche presque horizontalement, on écarte doucement le doigt, l'eau s'échappe, est remplacée par du mercure, et sauf quelques gouttes, peut être chassée complètement. Le tube est alors prêt à recevoir un réactif nouveau, que l'on fait, avec une pipette recourbée, pénétrer dans son intérieur.

Quand on n'a pas à sa disposition des cuves à eau ou à mercure de grandes dimensions, on peut avantageusement se servir de la pipette de Doyère ou de celle de Ettling, qui permettent de prendre une certaine quantité du gaz contenu dans des tubes ou dans des cloches, sans les renverser, et d'en remplir un autre vase en n'ayant besoin que d'une petite quantité du liquide intercepteur.

394. **Pipette de Ettling.** — Pour se servir de la pipette (fig. 10), on plonge les deux branches *c* dans le liquide, eau ou mercure, et l'on aspire en *d*, de manière à remplir le renflement A du liquide en question. On introduit alors l'ouverture *f* dans le récipient dont on veut enlever du gaz, et l'on aspire de nouveau

en *d*; le liquide passe de A en B et est remplacé par du gaz, qui se trouve enfermé dans la pipette lorsqu'on plonge l'extrémité *f* dans le liquide intercepteur. Ce gaz peut rester indéfiniment ainsi dans la pipette; mais, si l'on souffle en *d* de manière à refouler le liquide contenu dans la boule B, on peut en introduire une quantité déterminée dans un tube d'essai ou dans un récipient quelconque. Pour éviter d'avoir à souffler fortement quand le liquide intercepteur est du mercure, on soulève, presque jusqu'à la surface, l'extrémité du tube d'essai rempli de ce métal, et l'on souffle en *d* en relevant en même temps le coude de la pipette dont on a introduit l'extrémité dans le tube.

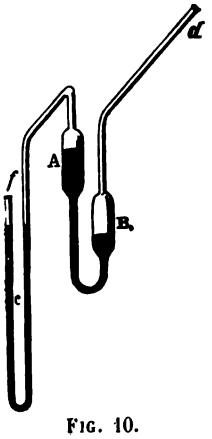


Fig. 10.

395. **Pipette de Doyère.** — Elle permet non seulement de transvaser les gaz, mais encore de les mettre en contact avec les réactifs appropriés. Elle se compose de la pipette proprement dite ABC (fig. 11), et d'une cuve à mercure portant une partie très profonde dans laquelle on peut plonger entièrement le tube recourbé C. La pipette est montée sur un support de bois pour la rendre moins fragile. Supposons qu'il s'agisse, par exemple, d'absorber l'oxygène d'un mélange de ce gaz et d'azote, tel que l'air, et cela au moyen d'une solution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl. En aspirant par le tube D on fait entrer dans la boule B du mercure d'abord, puis du chlorure de cuivre à sa partie supérieure, et l'on remplit entièrement le tube C de mercure en

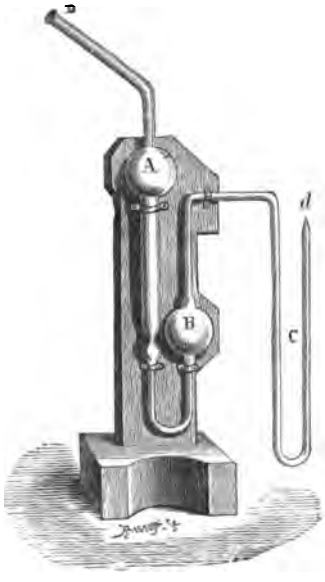


Fig. 11.

aspirant en D pendant que l'extrémité *d* plonge dans la cuve. En aspirant de la même manière, on fait ensuite passer dans la boule B le gaz étudié qui est placé dans une éprouvette; on retire alors le tube C du mercure, on agite l'appareil et, quand l'absorption est terminée, il n'y a plus qu'à faire repasser le gaz dans l'éprouvette. Pour cela on plonge de nouveau le tube C dans le mercure, on aspire en D de manière à faire monter le métal aussi haut que possible en A, et l'on ferme aussitôt l'orifice D avec le doigt; quand on soulève peu à peu de manière à laisser redescendre le mercure, le gaz est repoussé dans la branche C et de là dans l'éprouvette installée sur la cuve.

CHAPITRE XX

RECHERCHE DE LA NATURE D'UN GAZ UNIQUE

396. On introduit une petite quantité de ce gaz dans un tube d'essai placé sur le mercure, puis, avec une pipette recourbée, on introduit 1 ou 2 centimètres cubes d'une dissolution de potasse, obtenue en étendant de son volume d'eau une solution saturée à froid de cet alcali. La potasse s'empare des gaz acides en se combinant avec eux; elle absorbe également, en agissant par l'eau qu'elle renferme, certains corps que ce liquide décompose, tels que le fluorure de silicium. On agite le gaz avec le réactif en fermant le tube avec le pouce, et secouant fortement; on l'ouvre ensuite en écartant le doigt, l'extrémité ouverte étant plongée dans le mercure, afin que ce métal puisse remplir le vide que la disparition du gaz a pu produire. De deux choses l'une : le gaz est complètement absorbé par la potasse, ou bien il n'est pas complètement absorbé.

397. I. **Le gaz est complètement absorbé par la potasse.** — On recherche alors sur une nouvelle quantité, s'il est inflammable ou s'il ne l'est pas. Cette opération se fait en retirant de la cuve le tube bouché avec le pouce, l'extrémité fermée dirigée en bas, on le retourne, et l'on approche de l'ouverture une

allumette enflammée. En écartant le doigt, le gaz prend feu s'il est combustible. Il est bon, pour mieux voir la flamme, de se placer dans un endroit peu éclairé.

398. A. *Le gaz est inflammable.* Ce ne peut être que de l'acide sulfhydrique ou du cyanogène. Le premier se reconnaît à son odeur caractéristique et à son action sur les sels de plomb; le second, à la couleur pourpre de sa flamme et à l'acide carbonique que produit sa combustion; il suffit d'introduire dans le tube d'essai où la combustion vient d'avoir lieu, quelques gouttes d'eau de chaux limpide; elle se trouble par l'agitation, pour peu qu'il y ait d'acide carbonique formé.

L'acide sélénhydrique et l'acide tellurhydrique se trouveraient dans cette catégorie; ce sont des gaz rares que l'on distinguerait de l'acide sulfhydrique au dépôt de sélénium rouge, ou de tellure gris, qu'ils donnent au contact d'une dissolution d'acide sulfureux.

399. B. *Le gaz n'est pas inflammable.* On introduit alors quelques gouttes d'eau dans une troisième prise d'essai : celles-ci peuvent absorber immédiatement toute la masse gazeuse; elles peuvent aussi n'en dissoudre qu'une petite quantité.

1° *Le gaz est totalement absorbé par l'eau.* On en répand quelques bulles dans l'atmosphère; si elles donnent naissance à d'épaisses fumées, ce gaz peut être :

Acide chlorhydrique,	Fluorure de bore,
— bromhydrique,	Fluorure de silicium.
— iodhydrique,	

Si l'eau en absorbant le gaz a donné un dépôt de silice en gelée, c'était du fluorure de silicium.

S'il n'y a pas dépôt de silice, on ajoute à la dissolution du gaz quelques gouttes d'acide nitrique, puis du nitrate d'argent. S'il n'y a pas de précipité, le gaz est du fluorure de bore.

S'il y a un précipité jaune, c'est de l'acide iodhydrique.

Si le précipité est blanc, c'est un des acides chlorhydrique ou bromhydrique.

On ajoute alors à la dissolution quelques gouttes d'eau de chlore qui mettent du brome en liberté, si l'on est en présence d'acide bromhydrique, et qui, avec l'acide chlorhydrique, ne donnent rien.

Quand le gaz non inflammable et totalement absorbé par l'eau ne répand pas à l'air de fumées épaisses, il peut être :

Acide sulfureux,
Ammoniaque.

L'odeur suffit pour les distinguer l'un de l'autre.

2° *Le gaz non inflammable est peu soluble dans l'eau.* Il ne peut être que :

Acide carbonique,
Chlore.

La couleur verte caractérise le chlore; quant à l'acide carbonique, son action sur l'eau de chaux le fait immédiatement reconnaître.

II. **Le gaz est absorbé par la potasse incomplètement ou pas du tout.** — On examine alors s'il peut ou non s'enflammer.

400. A. *Le gaz est inflammable.* Si le gaz s'enflamme à l'approche d'une allumette qui brûle, on ne peut avoir que :

Hydrogène phosphoré,	Acétylène,
— arsénié,	Oxyde de carbone,
— protocarboné (formène),	Hydrogène.
— bicarboné (éthylène),	

On en traite une petite quantité par une dissolution saturée à froid de sulfate de cuivre; s'il se forme un précipité noir, le gaz est du phosphure ou de l'arséniure d'hydrogène. Ce dernier ne se rencontre que dans des circonstances tout à fait exceptionnelles. Le dépôt noir filtré, lavé, puis dissous dans l'acide azotique, donnerait une liqueur dans laquelle on rechercherait la présence de l'acide phosphorique ou celle de l'acide arsénique.

Si le sulfate de cuivre ne donne rien, on introduit dans le tube d'essai une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux. Si le gaz s'y dissout en donnant un dépôt rouge brun, c'est de l'acétylène; s'il s'y dissout sans donner ce dépôt, c'est de l'oxyde de carbone.

[Pour préparer le chlorure cuivreux ammoniacal, on fait bouillir de la tournure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique mêlé d'un peu d'acide azotique. L'eau régale dissout le cuivre à l'état de chlorure, $CuCl^2$, que le métal en excès ramène bientôt à l'état de Cu^2Cl^2 soluble dans l'acide chlorhydrique. Quand la liqueur est incolore, on la verse dans un grand excès d'eau froide, le Cu^2Cl^2 se précipite sous la forme d'une poudre blanche constituée par de petits tétraèdres réguliers. Cette poudre lavée et séchée est conservée dans des flacons à l'abri de la lumière qui l'attaque lentement. L'ammoniaque la dissout en donnant le réactif ammoniacal de l'acétylène et de l'oxyde de carbone.]

Si le chlorure cuivreux ammoniacal n'absorbe rien, et que le gaz brûle avec une flamme presque invisible sans donner d'acide carbonique, c'est de l'hydrogène.

S'il brûle avec production d'acide carbonique en donnant une flamme peu éclairante, et sans déposer de charbon sur les parois du tube, c'est du formène.

Si, au contraire, la flamme brillante et fuligineuse est accompagnée d'un dépôt de charbon, c'est de l'éthylène.

401. B. *Le gaz n'est pas inflammable.* Lorsque le gaz non absorbable par la potasse n'est pas succeptible de brûler, c'est l'un des suivants :

Azote,	Bioxyde d'azote,
Protoxyde d'azote,	Oxygène.

Si le gaz rougit à l'air, c'est du bioxyde d'azote.

S'il rallume les corps présentant encore quelques points incandescents et s'il rougit quand on lui ajoute une bulle de bioxyde d'azote, c'est de l'oxygène.

S'il rallume les corps sans donner de réaction avec le bioxyde d'azote, c'est du protoxyde d'azote.

Enfin, si le gaz n'a aucune de ces propriétés, si de plus il éteint les corps en combustion vive, c'est de l'azote.

Il est évident que, lorsqu'à l'aide de cette méthode de recherche on est arrivé à reconnaître d'une manière à peu près certaine le corps auquel on a affaire, il faut, pour acquérir une certitude complète, constater que ce gaz présente bien toutes les propriétés de celui en présence duquel on croit se trouver.

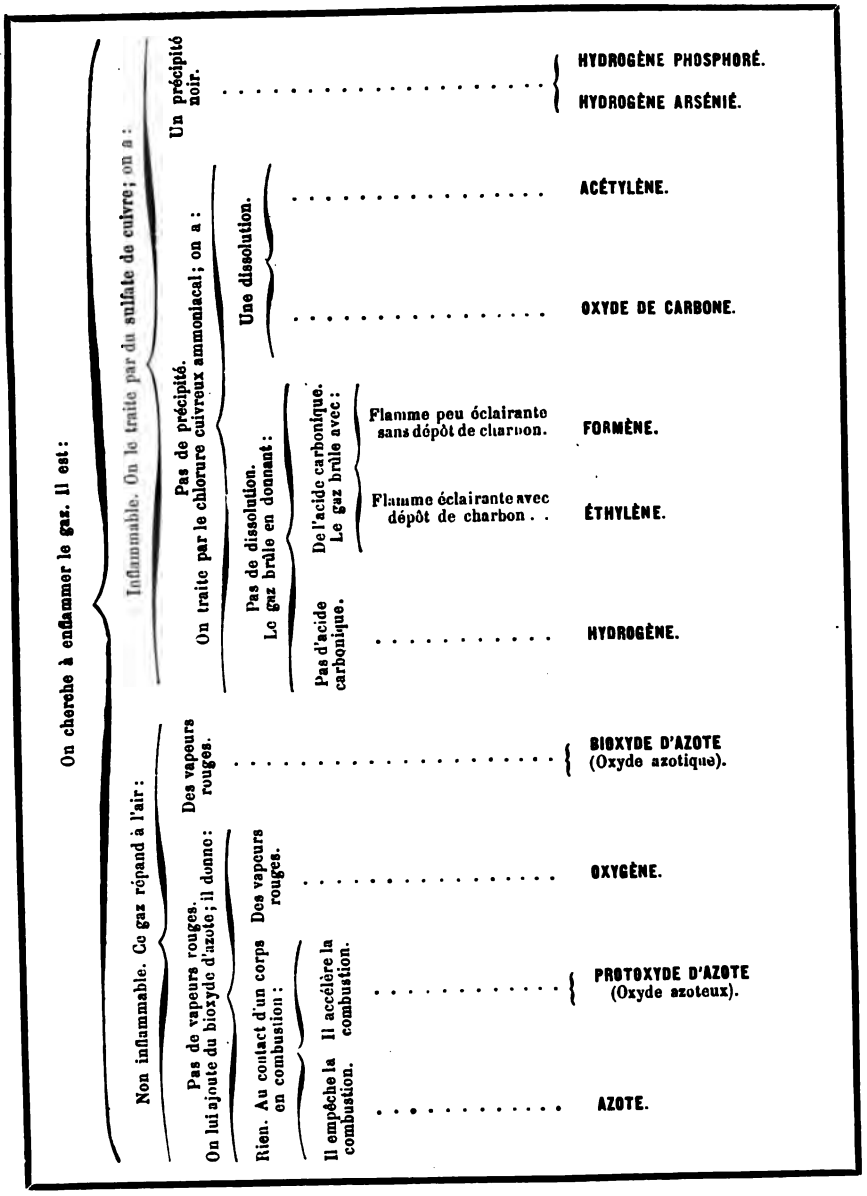
402. Ce procédé d'analyse peut se résumer dans les deux tableaux suivants, commodes à avoir sous les yeux quand on opère.

RECHERCHE DE LA NATURE D'UN GAZ UNIQUE.

- On traite le gaz dans un tube d'essai par une dissolution de potasse.
  - Il n'est pas absorbé par la potasse.
  - Il est entièrement absorbé. Ce gaz est :
    - Inflammable.
      - Il brûle avec une flamme bleue en donnant de l'acide sulfureux. . . . . **ACIDE SULFHYDRIQUE.**
      - Il brûle avec une flamme pourpre en donnant de l'acide carbonique. . . . . **CYANOGÈNE.**
    - Non inflammable. On le traite par l'eau.
      - A. Il est absorbé.
        - On en répand à l'air quelques bulles qui donnent :
          - Des fumées épaisses.
            - La solution aqueuse traitée par l'acide nitrique et par le nitrate d'argent donne :
              - Un précipité.
                - Jaune. . . . . **ACIDE IODHYDRIQUE.**
                - Blanc jaunâtre . . . **ACIDE BROMHYDRIQUE.**
                - Blanc. . . . . **ACIDE CHLORHYDRIQUE.**
              - Pas de précipité. . . . . **FLUORURE DE BORE.**
            - La solution aqueuse contient de la silice en gelée. . . . . **FLUORURE DE SILICIUM.**
          - Pas de fumées.
            - Gaz acide. Odeur caractéristique. **ACIDE SULFUREUX.**
            - Gaz alcalin. Odeur caractéristique. **AMMONIAQUE.**
      - Il n'est que peu soluble dans l'eau.
        - Gaz jaune verdâtre. . . . . **CHLORE.**
        - Gaz incolore troublant l'eau de chaux. **ACIDE CARBONIQUE.**

Étude de la portion de gaz non absorbable par la potasse.

A.



CHAPITRE XXI

DÉTERMINATION DE LA NATURE DES GAZ DIFFÉRENTS CONTENUS DANS UN MÉLANGE

403. On doit avant tout regarder si le mélange contient des gaz solubles dans l'eau, cas auquel toutes les opérations se font sur le mercure. Les gaz qui attaquent ce métal (acide bromhydrique et iodhydrique, chlore, etc.) sont en très petit nombre et se reconnaissent presque immédiatement.

Il faut remarquer, du reste, que tous les gaz ne peuvent pas exister simultanément dans un mélange, car un grand nombre d'entre eux se détruisent réciproquement : ainsi le chlore, surtout à la lumière solaire, décompose les gaz qui renferment de l'hydrogène ; il réagit sur l'acide sulfureux ; de même l'ammoniaque se combine avec les gaz acides, le bioxyde d'azote avec l'oxygène, etc., de telle sorte que la présence de certain gaz dans le mélange implique nécessairement l'absence de certains autres. En suivant une marche analogue à celle qui a été employée lors d'un gaz unique, nous arriverons à découvrir la nature du mélange gazeux.

404. I. **Gaz non absorbables par la potasse.** — On commence par traiter une partie de ce mélange par une dissolution de potasse de manière à éliminer tous les gaz absorbables par ce réactif.

a. Le résidu est mis en contact avec une solution saturée de sulfate de protoxyde de fer ; s'il y a absorption partielle et coloration brune, c'est qu'il y avait du bioxyde d'azote dans le mélange et celui-ci devait donner à l'air des vapeurs rutilantes.

b. Si l'on n'a pas trouvé de bioxyde d'azote, ou après qu'on l'a enlevé, on introduit dans un tube d'essai quelques bulles du mélange, un petit fragment de potasse, puis 1 à 2 centimètres cubes d'une dissolution d'acide pyrogallique ; s'il y a coloration noire ou brune avec diminution de volume, le gaz renfermait de

l'oxygène, lequel d'ailleurs ne peut pas se trouver en même temps que le bioxyde d'azote.

c. Le résidu dépouillé de ces deux gaz est mis en contact avec une dissolution saturée de sulfate de cuivre qui absorbe les phosphures et arséniures d'hydrogène, s'il y en a, en donnant un précipité noir.

d. Une fois ces gaz éliminés, on ajoute dans le tube d'essai un excès de chlore : si le mélange contient de l'éthylène, celui-ci disparaît en donnant des gouttes huileuses de liqueur des Hollandais; on enlève alors le chlore en excès avec une dissolution de potasse, puis on traite le résidu par de l'alcool absolu qui dissout le protoxyde d'azote. Cette dissolution alcoolique dégage par l'ébullition le protoxyde d'azote qu'elle a absorbé; l'alcool dissoudrait aussi un peu de protocarbure d'hydrogène.

405. *e.* On fait brûler le résidu laissé par l'alcool.

1° *Si la combustion s'effectue avec production d'acide carbonique*, le mélange qui reste peut renfermer :

Oxyde de carbone,
Formène,
Azote,
Hydrogène.

On enlève l'oxyde de carbone par une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux, puis on introduit le résidu dans une cloche courbe contenant déjà un fragment du produit que l'on obtient en fondant ensemble parties égales de litharge et d'oxyde noir de cuivre. Ce mélange d'oxydes fondus, chauffé à 70 degrés, absorbe l'hydrogène seul, et laisse inattaqués l'azote et le formène s'ils se trouvaient faire partie du mélange.

Ces deux gaz mélangés ne peuvent guère être reconnus sûrement que par l'eudiomètre. On les introduit dans un de ces appareils avec un excès d'oxygène et l'on fait passer l'étincelle, puis on absorbe par la potasse l'acide carbonique, s'il s'en est formé; sa présence indique celle de CH^4. On se débarrasse de l'oxygène en excès par l'acide pyrogallique; le résidu, s'il y en a un, ne peut être que de l'azote.

2° *Le résidu, insoluble dans l'alcool, brûle sans donner d'acide carbonique*, il ne peut renfermer que de l'azote et de l'hydrogène; on le chauffe alors avec le mélange d'oxydes de plomb et de cuivre à 70 degrés environ; l'hydrogène disparaît, l'azote reste seul dans la cloche.

406. II. **Gaz absorbables par la potasse.** — Une fois que l'on a reconnu la nature des gaz inattaqués par la potasse, il faut rechercher ceux que la dissolution alcaline a pu enlever; pour cela on reprend le gaz primitif.

a. L'ammoniaque se reconnaît immédiatement à son odeur.

b. On introduit dans le mélange un fragment de borax humide, qui absorbe les acides sulfureux, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique s'il y en a, puis on le dissout dans l'eau acidulée d'acide nitrique; cette liqueur donne, avec les sels de baryte, un précipité blanc de sulfate, si le borax a enlevé de l'acide sulfureux. S'il a absorbé des hydracides, la dissolution donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, et l'on y doit rechercher, comme on l'a indiqué déjà (nos 109, 110, 311), la présence du chlore, du brome et de l'iode, tous ensemble ou séparément.

c. Une portion du gaz est mise en contact avec de l'eau pure; un dépôt de silice gélatineuse indique le fluorure de silicium.

d. Si le mélange contient du chlore, il est plus ou moins coloré en jaune verdâtre et décolore la teinture de tournesol.

e. Le mélange dépouillé par l'eau des acides solubles, et traité par l'eau de chaux, donne un précipité blanc, s'il renferme de l'acide carbonique.

f. Enfin, la dissolution fournie par la potasse donne avec les sels de plomb un précipité noir, si l'acide sulfhydrique était au nombre des éléments du mélange; elle donne avec les sels de fer un précipité de bleu de Prusse, lorsqu'on opère comme il a été dit à propos de la recherche de l'acide cyanhydrique (nos 97, 108), s'il y avait du cyanogène dans le mélange analysé.

407. La méthode à employer pour l'étude d'un mélange gazeux peut être résumée comme il suit :

DÉTERMINATION DE LA NATURE DES GAZ CONTENUS DANS UN MÉLANGE.

- Le mélange gazeux est traité par une dissolution de potasse; on a :
  - Une dissolution.
    - On y recherche l'hydrogène sulfuré et le cyanogène; les autres gaz solubles se déterminent par des essais spéciaux, effectués sur le mélange primitif.
  - Un résidu insoluble. On le traite par le sulfate de fer; on a :
    - Un résidu. On le traite par le pyrogallate de potasse; on a :
      - Un résidu. On le traite par le sulfate de cuivre; on a :
        - Un résidu. On ajoute du chlore en excès; on a :
          - Un résidu. On enlève le chlore par la potasse, et l'on traite par l'alcool; on a :
            - Un résidu :
              - Inflammable sans donner de CO^2 ou non inflammable. On le traite par les oxydes de cuivre et de plomb; on a :
                - Un résidu. . . . . AZOTE.
                - Une diminution de volume. . . . . HYDROGÈNE.
              - Inflammable avec production de CO^2, on le traite par le Cu^2Cl^2 ammoniacal; on a :
                - Un résidu. On le traite par les oxydes de cuivre; on a :
                - Un résidu. . . . . AZOTE. FORMÈNE.
                - Une diminution de volume. . . HYDROGÈNE.
                - Une diminution de volume. . . . . OXYDE DE CARBONE.
            - Une diminution de volume. . . . . PROTOXYDE D'AZOTE (Oxyde azoteux).
          - Une diminution de volume avec gouttes huileuses. . . . . ÉTHYLÈNE.
          - Une diminution de volume avec précipité noir. . . . . ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE. PHOSPHURE D'HYDROGÈNE.
        - Une diminution de volume avec coloration. . . . . OXYGÈNE.
    - Une diminution de volume avec coloration brune. . . . . BIOXYDE D'AZOTE (Oxyde azotique).

CHAPITRE XXII

ANALYSE QUALITATIVE DE QUELQUES MÉLANGES GAZEUX PARTICULIERS

I. — Air atmosphérique.

L'air renferme, outre l'oxygène et l'azote, qui sont ses éléments principaux, de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Il peut contenir encore, en petites quantités, de l'ammoniaque, de l'ozone, un carbure d'hydrogène volatil et des matières organiques; enfin des substances solides tenues en suspension.

408. **Acide carbonique.** — On reconnaît la présence de ce gaz en exposant à l'air dans un vase plat une solution limpide d'eau de chaux ou d'eau de baryte; elle se trouble bientôt en donnant un dépôt de carbonate de chaux, ou de baryte, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. On peut aussi, à l'aide d'un aspirateur, faire passer une certaine quantité d'air dans un flacon contenant le réactif; l'apparition du précipité blanc est alors plus rapide.

409. **Ammoniaque.** — On fait passer lentement un courant d'air, à l'aide d'un aspirateur, dans un tube à boules contenant de l'acide chlorhydrique étendu. Quand on a fait traverser ce liquide par une grande quantité d'air, on évapore doucement la liqueur acide et on l'amène à siccité après lui avoir ajouté une petite quantité de chlorure de platine. Le résidu est repris par un mélange à parties égales d'alcool et d'éther qui dissout l'excès de chlorure, et, si la liqueur renfermait de l'ammoniaque enlevée à l'air, il reste un précipité jaune cristallin de chlorure double de platine et d'ammoniaque, qui, par une calcination modérée, laisse de la mousse de platine comme résultat définitif.

410. **Carbure d'hydrogène.** — C'est probablement du formène CH^4, provenant de la décomposition des matières

végétales immergées dans l'eau, ou se trouvant parmi les produits gazeux que dégagent certains végétaux aquatiques sous l'influence de la lumière solaire (Boussingault). Pour mettre en évidence la présence dans l'air d'un composé hydrogéné du carbone, on commence par faire passer cet air dans des tubes à potasse, de manière à le dépouiller totalement de son acide carbonique, et de là dans un appareil à boules contenant de l'eau de chaux qui ne se trouble plus et qui sert de témoin. Au sortir de l'eau de chaux, l'air traverse un tube contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, qui transforme le carbure d'hydrogène en eau et acide carbonique. Après ce passage sur l'oxyde de cuivre, le courant gazeux traverse un nouveau tube à boules renfermant de l'eau de chaux, et celle-ci se trouble pour peu qu'il se soit formé d'acide carbonique. Or ce dernier gaz ne peut provenir, dans ces circonstances, que d'un composé hydrogéné du carbone renfermé dans l'air.

411. **Ozone.** — On recherche sa présence en suspendant dans l'air des bandes de papier réactif, dit papier ozonoscopique, soit le papier ioduré et amidonné (Schönbein), soit le papier de tournesol ioduré (Houzeau), soit enfin le papier au thallium. Cependant ces papiers peuvent fournir des indications inexactes et se colorer sous des influences autres que celle de l'ozone; par exemple, sous l'action de la lumière solaire, des composés nitreux, ou par l'action des huiles essentielles que dégagent certaines plantes aromatiques (n° 459).

412. **Vapeur d'eau.** — Il suffit, pour constater sa présence, de placer dans l'atmosphère un ballon de verre rempli d'eau très froide ou mieux de glace. La vapeur atmosphérique se condense au contact de ce corps froid et ruisselle le long des parois du ballon, ou bien elle s'y attache sous forme de givre.

413. **Matières organiques volatiles.** — On les rencontre surtout dans certaines localités malsaines, telles que les régions marécageuses, les Marais-Pontins, les rizières de la Toscane; on

les trouve également dans l'air confiné des salles d'hôpital, dans celui des amphithéâtres où un grand nombre de personnes ont été réunies, et c'est à leur présence qu'on attribue l'odeur, parfois infecte, de l'air confiné, ainsi que l'insalubrité des émanations paludéennes. Ces matières se condensent sur les vases remplis de glace en même temps que la vapeur d'eau et forment une liqueur qui, au moment où on la recueille, est parfaitement transparente; mais au bout de quelques jours elle se trouble, prend une odeur désagréable et dépose, dans certains cas, sous la forme de flocons d'abord incolores, puis verdâtres, une matière azotée et putrescible. Cette eau mêlée avec de l'azotate d'argent reste incolore dans l'obscurité; mais à la lumière solaire elle se colore, souvent au bout de quelques minutes, et finalement dépose des flocons noirs, tandis que la liqueur redevient claire. Le dépôt noir est formé par une combinaison, éminemment altérable à la lumière, de matières organiques et de sels d'argent; il indique donc la présence des matières organiques dans l'eau et par conséquent dans l'air d'où cette eau a été extraite.

414. **Azotate d'ammoniaque.** — Ce sel est enlevé à l'atmosphère par les eaux pluviales. Nous avons vu comment dans ces eaux on peut déceler la présence de l'ammoniaque et celle de l'acide azotique (n° 333).

415. **Matières solides en suspension.** — Il est aisé de les recueillir à l'aide de la méthode indiquée par M. Pasteur. On place un tampon de coton-poudre dans un tube de verre effilé à l'une de ses extrémités, et portant à l'autre un bouchon muni d'un tube de dégagement qui sert à le mettre en rapport avec un aspirateur. L'extrémité effilée étant ouverte dans l'atmosphère, et l'aspirateur fonctionnant, l'air aspiré passe lentement sur le coton-poudre et il y dépose toutes les particules solides qu'il tenait en suspension. Lorsqu'on a tamisé ainsi une grande quantité d'air, on dissout le coton-poudre dans un mélange d'alcool et d'éther, on laisse déposer le liquide, et toutes les substances arrêtées par le coton se rassemblent au fond du vase. On décante

le liquide avec précaution, on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'éther anhydre, puis on le laisse sécher. Le microscope y fait alors distinguer des substances de plusieurs espèces.

On peut, pour tamiser l'air, remplacer le coton-poudre par de l'amiante; mais, celle-ci ne se dissolvant pas, le dépôt solide est moins facile à isoler que lorsqu'on se sert du fulmicoton.

De quelque façon qu'on s'y prenne pour le recueillir, on peut trouver dans ce dépôt :

416. *a. Des matières salines :* ce sont des cristaux microscopiques de sel marin, de gypse, de sulfate de soude, et ce dernier en particulier se rencontre très fréquemment dans l'atmosphère; c'est à sa présence, comme l'a démontré M. Gernez, que tient la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude, au moment où on les met en contact avec l'air; ce fait, resté longtemps inexpliqué, se rattache ainsi de la manière la plus simple au phénomène général de la cristallisation des liqueurs sursaturées;

417. *b. Des matières minérales :* ce sont des fragments de roches, des particules ou globules d'oxyde magnétique de fer. Pour les recueillir on peut : 1° exposer à l'air libre, pendant quelques jours, une surface horizontale de papier ou de porcelaine; 2° faire passer un grand volume d'air dans une petite quantité d'eau distillée, qu'on évapore ensuite sur l'acide sulfurique; 3° examiner les poussières accumulées par le vent sur les monuments élevés et inhabités; 4° enfin, les extraire des eaux météoriques (pluie ou neige) qui les ont entraînés avec elles dans leur chute.

Cet oxyde de fer se présente sous plusieurs formes : En petits corpuscules mamelonnés et globulaires, dont le diamètre est compris entre 2 et 30 millièmes de millimètre; il dépasse rarement 20, mais atteint quelquefois 40 millièmes de millimètre;

En fragments grisâtres et amorphes de 10 à 45 centièmes de millimètre;

En particules noires et opaques, mamelonnées ou fibreuses, de 1 à 5 centièmes de millimètre;

En particules parfaitement sphériques, noires et opaques, de 1 à 2 centièmes de millimètre, et quelquefois munies d'un petit goulot.

Cet oxyde de fer est attirable à l'aimant, et selon toute probabilité d'origine cosmique.

418. *c. Des matières végétales :* ce sont des débris végétaux, tels que des filaments de coton, des portions de poils et de fibres, etc. M. Pasteur a également reconnu dans ces dépôts la présence de grains d'amidon et de spores. Celles-ci, introduites dans un milieu favorable à leur développement, germent et donnent naissance à des mucédinées et à d'autres végétaux inférieurs.

419. *d.* Enfin *des matières animales*, constituées surtout par des germes d'infusoires, tels que le *Bacterium Termo* par exemple, qui, eux aussi, se développent quand on les place dans un milieu convenablement choisi.

II. — Fumerolles et émanations volcaniques.

420. Les matières gazeuzes émises par les volcans en activité s'échappent de divers points, et en particulier des coulées de laves; quand ces dernières sont visqueuses, les gaz peuvent se dégager sous la forme de grosses bulles qui viennent crever à la surface. Les fumerolles ont des compositions très variables selon le point où elles se produisent; l'acide carbonique y augmente à mesure que leur température est plus basse, et en même temps la quantité d'acides sulfureux ou chlorhydrique qu'elles renferment va en diminuant. A l'extrémité des coulées de lave, là où le terrain n'a qu'une faible pente, les fumerolles au lieu d'être acides deviennent fréquemment alcalines; elles doivent alors cette propriété surtout à la présence de vapeurs de carbonate d'ammoniaque. Les principaux gaz contenus dans les fumerolles acides

sont : acides sulfureux, chlorhydrique, carbonique, hydrogène sulfuré, oxygène et azote.

421. Pour analyser un semblable mélange, on en met une partie dans une éprouvette sur le mercure, et l'on introduit une petite quantité d'eau qui dissoudra immédiatement les acides sulfureux et chlorhydrique, ainsi qu'un peu d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré. La liqueur est neutralisée par de la potasse pure, puis additionnée d'acide acétique qui sature la potasse en excès. On lui ajoute alors du nitrate de baryte qui formera un précipité blanc, si elle renferme des acides carbonique ou sulfureux ; ce précipité bouilli avec quelques gouttes d'acide azotique donne un dépôt blanc de sulfate de baryte, insoluble dans les acides, et caractéristique. La présence de l'acide carbonique est indiquée par une effervescence qui se produit lorsqu'on sature la liqueur alcaline par l'acide acétique.

La liqueur séparée du précipité formé par les sels de baryte, s'il s'en forme un, est additionnée de nitrate d'argent, qui précipite les acides chlorhydrique et sulfhydrique. Le dépôt est traité par de l'ammoniaque étendue qui dissout le chlorure d'argent seul, tandis que le sulfure reste insoluble ; la liqueur ammoniacale, filtrée et neutralisée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer son chlorure d'argent.

422. La partie du mélange insoluble dans l'eau est mise en contact avec une dissolution de potasse pure, qui absorbe complètement l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré qui ont pu rester après le traitement par l'eau ; la liqueur neutralisée par l'acide acétique donnera une effervescence, si elle contient du carbonate de potasse ; elle donnera avec le nitrate d'argent un précipité noir, si elle renferme du sulfure de potassium.

Enfin, on fait agir sur le résidu gazeux inattaqué par la dissolution de potasse, un mélange d'acide pyrogallique et de potasse. Il brunit fortement si le gaz contient de l'oxygène, et en même temps son volume diminue. Le résidu est de l'azote qu'on caractérise par ses principales propriétés.

III. — Gaz d'éclairage.

423. Il peut renfermer du formène, de l'éthylène, de l'acétylène, des acides carbonique et sulfhydrique, de l'oxyde de carbone, de l'azote et de l'hydrogène.

On commence par mettre le gaz en contact avec une dissolution faible de potasse qui lui enlève l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, et l'on recherche ces deux substances, comme on l'a dit précédemment, dans la liqueur alcaline. On traite alors le gaz restant par une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux (Cu^2Cl^2) qui absorbe l'oxyde de carbone et l'acétylène. Ces deux corps n'existant dans le mélange qu'en faible proportion, il est nécessaire de faire passer dans le réactif un courant prolongé de gaz d'éclairage, et l'on obtient alors un dépôt rouge, formé d'un mélange d'acétylure de cuivre [oxyde de cuprosacétyle $(C^2HCu^2)^2O$] et de la combinaison cristalline de chlorure de cuivre et d'oxyde de carbone. Ce précipité est lavé, puis on l'introduit avec un excès d'acide chlorhydrique dans un petit ballon muni d'un tube de dégagement qui se rend dans une éprouvette placée sur le mercure; on chauffe légèrement, et les deux gaz se dégagent dans cette éprouvette. On y introduit alors de l'alcool absolu qui dissoudra l'acétylène sans toucher à l'oxyde de carbone, et une diminution de volume trahira la présence du premier de ces corps. Le résidu insoluble dans l'alcool est de l'oxyde de carbone ; on s'assure qu'il brûle avec une flamme bleue en produisant de l'acide carbonique.

424. La portion du mélange non absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal peut contenir encore le formène et l'éthylène, ainsi que de l'azote et de l'hydrogène. On en remplit sur le mercure un petit flacon dans lequel on introduit une ampoule remplie de brome. On agite pour briser l'ampoule après avoir fermé le flacon ; le brome absorbe immédiatement l'éthylène en for-

mant avec lui du bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$, et, si l'on ouvre le flacon sous l'eau, ce liquide le remplit en partie ; l'eau qui pénètre ainsi indique qu'il y a eu de l'éthylène absorbé, et en quantité précisément correspondante à celle du liquide qui s'est introduit dans le vase.

On fait passer alors le contenu du flacon dans une éprouvette étroite placée sur le mercure, puis on l'enflamme, et l'on verse dans l'éprouvette, une fois la combustion opérée, un peu d'eau de chaux. Celle-ci se troublera si le gaz contenait du formène qui, en brûlant, a donné de l'acide carbonique et de l'eau.

On peut aussi traiter le gaz du flacon par de l'alcool absolu, qui dissout la moitié environ de son volume de formène, et, si le volume gazeux diminue, on renouvelle cet alcool jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien ; il reste alors un mélange d'hydrogène et d'azote.

425. Pour l'examiner, on l'introduit dans une cloche courbe, à la partie supérieure de laquelle on a placé un fragment d'un mélange d'oxyde de plomb et d'oxyde de cuivre préalablement fondus ensemble. On chauffe ce fragment avec une lampe à alcool. L'hydrogène réduira partiellement les oxydes et disparaîtra ; si donc, après avoir chauffé quelque temps, on abandonne l'appareil au refroidissement, toute diminution dans le volume primitif indique la présence d'une quantité correspondante d'hydrogène ; l'azote reste comme résidu.

IV. — Produits gazeux de la combustion dans les foyers, les cheminées.

426. Ce gaz, dépouillé des particules solides qu'il renferme, est un mélange à proportions variables d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau.

Les produits de la combustion se recueillent au moyen de l'appareil suivant, qui peut également servir à puiser des gaz

dans un milieu quelconque pour les soumettre à l'analyse, et qui est très analogue à ceux qui servent à préparer d'une manière continue l'hydrogène et l'acide carbonique.

Il se compose de deux flacons de verre d'un litre environ de capacité, A et B, portant à leur partie inférieure une tubulure qui sert à les mettre en communication l'un avec l'autre au moyen d'un tube de caoutchouc; celui-ci est adapté sur deux robinets d'acier placés dans chacune des tubulures et qui permettent d'établir ou d'interrompre à volonté la communication entre les flacons. L'un d'eux, A, porte à sa tubulure supérieure un nouveau robinet d'acier muni d'un caoutchouc de longueur variable et terminé lui-même par un tube C, de fer ou de verre. Le second flacon B est rempli de mercure.

Pour opérer avec cet appareil, on fait passer tout le mercure dans le flacon A de manière à le remplir complètement, et l'on plonge le tube C dans la cheminée, ou dans la source de gaz, par une ouverture convenablement disposée, puis on ouvre le robinet qui surmonte le flacon A, celui de la tubulure inférieure étant fermé. On ouvre ensuite ce dernier lentement en abaissant un peu le flacon B; le mercure qui s'y écoule détermine dans A un vide, et par conséquent une aspiration des gaz qui s'y précipitent et le remplissent peu à peu; on ferme alors les robinets, et l'on transporte l'appareil auprès de la cuve à mercure, où, par une manœuvre inverse, il sera facile de faire passer dans des éprouvettes un partie du gaz contenu dans le flacon A, ou la totalité de ce mélange.

427. On traite une portion du mélange gazeux par une dissolution de potasse; une diminution de volume indique la présence de l'acide carbonique. On fait alors passer dans l'éprouvette quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide pyrogallique qui, au contact de la potasse, absorbera l'oxygène, s'il y en a, en donnant une liqueur brune et une nouvelle diminution dans le volume de la masse gazeuse.

Le résidu est transvasé dans un nouveau tube pour éliminer la liqueur alcaline, et l'on introduit alors une dissolution de proto-

chlorure de cuivre ammoniacal qui absorbe l'oxyde de carbone ; le résidu non absorbable ne peut être que de l'azote (1).

V. — Gaz intestinaux.

428. Ils sont constitués par un mélange d'azote, d'acide carbonique, d'hydrogène et d'oxygène, avec de petites quantités d'acide sulfhydrique et d'hydrogène carboné. La proportion de ces différents gaz varie beaucoup dans les différentes portions du tube digestif ; l'oxygène se trouve encore en quantité notable dans l'estomac, mais il diminue très vite à mesure que l'on s'avance dans le tube intestinal, et en même temps la proportion d'acide carbonique augmente.

Le mélange gazeux est agité d'abord avec de l'eau de chaux. La formation d'un précipité blanc de carbonate de chaux indique immédiatement la présence de l'acide carbonique.

Un papier d'acétate de plomb légèrement humide, introduit dans le mélange, y noircit pour peu qu'il renferme d'acide sulfhydrique. Une fois la présence de ces deux gaz constatée, on les élimine avec une dissolution de potasse, puis on introduit dans l'éprouvette de l'acide pyrogallique pour rechercher l'oxygène. Ce gaz sera absorbé par la liqueur alcaline qui prendra une teinte brun de lessive plus ou moins foncée, et qui, s'il est absent, restera parfaitement incolore ; le résidu contiendra de l'azote, de l'hydrogène et de petites quantités d'hydrogène carboné. On terminera l'analyse comme pour le gaz de l'éclairage, en traitant d'abord par l'alcool pour rechercher la présence de l'hydro-

(1) Lorsqu'on veut traiter un gaz par le chlorure cuivreux ammoniacal, on se garde bien d'opérer sur la cuve à mercure. En effet, ce métal décomposant le chlorure, se charge de cuivre, devient impur et s'attache aux éprouvettes. Le tube contenant le mélange à analyser est placé dans un verre renfermant du mercure, et, avec une pipette, on y introduit le réactif. Quand les analyses sont terminées, on verse sur ce mercure un peu d'acide azotique étendu qui dissout le cuivre retenu ; on agite de temps à autre pour renouveler les surfaces en contact, et, au bout de quelque temps, il suffit de laver le mercure, pour éliminer tout le cuivre à l'état d'azotate soluble dans l'eau.

carbure, puis le résidu dans une cloche courbe, par les oxydes de cuivre et de plomb, qui, à chaud, s'empareront de l'hydrogène et permettront ainsi de constater sa présence ou son absence.

VI. — Gaz qui se dégage de la vase des étangs, etc.

429. *Gaz des étangs.* — Il renferme ordinairement : acide carbonique, oxyde de carbone, hydrogène, formène et azote.

Le gaz introduit dans une éprouvette est traité d'abord par quelques gouttes d'une dissolution de potasse. Une diminution de volume indique la présence de l'acide carbonique. Le résidu est soumis à l'action du chlorure de cuivre ammoniacal qui enlève l'oxyde de carbone, puis, après avoir séparé la partie non absorbée du réactif, on l'agite avec de l'alcool absolu qui dissout la moitié de son volume de formène ; si donc le volume de gaz diminue, on en conclura que le mélange renfermait ce carbure, et l'on renouvellera l'alcool jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien. Le résidu est un mélange d'azote et d'hydrogène, qu'on examinera en le chauffant avec les oxydes de plomb et de cuivre, comme on l'a dit aux n°s 405, 425.

430. *Gaz des poumons, du sang et air dissous dans l'eau.* — Ce sont des mélanges à proportions variables d'oxygène, d'acide carbonique et d'azote ; leur analyse ne présente aucune difficulté ; on les traitera successivement par la potasse, pour reconnaître l'acide carbonique, puis par l'acide pyrogallique qui s'emparera de l'oxygène. L'azote restera comme résidu.

On analyserait de même le gaz qui se dégage de la partie supérieure des hauts fourneaux, et qui est un mélange à proportions variables d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'azote et d'hydrogène.

VII. — Recherche du grisou dans les mines.

431. Le grisou, qui provoque dans les houillères de si terribles accidents, est un mélange de l'air de la mine avec du formène qui

se dégage des couches de houille. Il est donc de la plus haute importance de savoir reconnaître la présence de ce gaz dans l'air des galeries; on peut y arriver par plusieurs procédés.

432. 1° **Lampe de sûreté.** — Quand cet appareil est plongé dans l'air grisouteux, sa flamme s'entoure d'une auréole bleue, qui indique la présence du formène. Mais ces indications sont peu sensibles, et l'auréole dont la perception est rendue difficile par l'éclat de la flamme blanche de la lampe, ne se montre que lorsque l'air contient de 6 à 8 centièmes de carbure; déjà le danger d'explosion est manifeste.

433. 2° **Procédé de MM. Mallard et Le Chatelier.** — Il consiste à substituer à la flamme de la lampe des mineurs celle de l'hydrogène qui est très chaude et presque incolore; sa haute température maintenant le grisou enflammé sur une grande longueur, l'auréole bleue a des dimensions plus considérables que celles dont s'entoure la flamme d'une lampe à huile; de plus, elle n'est pas masquée par le voisinage d'une flamme brillante; le réservoir d'huile est remplacé par un petit briquet à hydrogène, et celui-ci donne un jet qui vient s'enflammer à l'intérieur de la lampe, dont le verre est remplacé par un cylindre de cuivre percé d'un orifice latéral. Cette ouverture est munie d'une loupe qui permet de voir la flamme avec une grande netteté. Avec cet instrument, l'auréole bleue qui enveloppe la flamme de l'hydrogène est encore nettement visible, quand l'air contient seulement $\frac{1}{400}$ de son volume de formène.

434. 3° **Appareils grisoumètres.** — Ces appareils sont fondés sur ce fait qu'un mélange d'hydrogène ou de ses carbures gazeux avec l'oxygène, trop pauvre en grisou pour être inflammable, est complètement brûlé en présence d'un fil métallique incandescent; il se forme de l'eau et de l'acide carbonique. M. Coquillion a proposé l'emploi d'un fil de palladium. M. Le Chatelier préfère le platine qui est moins fusible, et il est arrivé

à constituer un grisoumètre à l'aide duquel le grisou est dosé avec une très grande exactitude.

Son appareil se compose d'un tube mesureur en verre de 20 millimètres de diamètre sur 100 de longueur, relié à sa partie inférieure par un tube de caoutchouc avec un flacon R de mercure qui communique d'autre part avec un manomètre à air libre ; le mesureur porte à sa partie supérieure une garniture en ferro-nickel, munie d'un robinet à pointe r et traversée par deux conducteurs de platine dont l'un est isolé, et qui sont reliés par une spirale de fil fin de platine ; l'un de ces conducteurs se termine, un peu au-dessous de la spirale, par une pointe p à laquelle on fait affleurer le mercure.

Pour faire une expérience, on ouvre le robinet r, on fait affleurer le mercure en p et on lit la division h du manomètre ; on chasse l'air en élevant le réservoir R, puis on fait entrer par r le gaz à analyser, on fait affleurer le mercure en p, on lit la température t et la hauteur h' du manomètre, puis celle du baromètre H ; la pression du gaz introduit est donc $P = H + h' - h$. La combustion est alors provoquée par l'incandescence du fil de platine, et, après avoir laissé l'équilibre de température se rétablir, on mesure la température t' et la hauteur h'' du mercure dans le manomètre ; la proportion x de grisou contenue dans 100 volumes du gaz initial est donnée par l'expression $2\,x = \frac{h' - h''}{H + h' - h} - \frac{t - t'}{t + 273}$ qui donne des résultats exacts à un millième près (*Ann. de ch. et de phys.* [6], XXIX, 289).

CHAPITRE XXIII

CARACTÈRES PRINCIPAUX DES DIFFÉRENTS GAZ

435. **Acide sulfhydrique.** — Odeur particulière très désagréable des œufs pourris. Il brûle avec une flamme bleue, en donnant de l'acide sulfureux et même un dépôt de soufre quand la combinaison s'effectue dans un tube étroit. L'eau en dissout de 2 à 3 fois son volume aux températures ordinaires. Il forme

avec certains sels métalliques des précipités diversement colorés de sulfures, et en particulier avec les sels de plomb un précipité noir. Il décompose l'acide sulfureux en présence de l'eau, avec production d'un dépôt laiteux de soufre.

436. **Acide sélenhydrique.** — Il se distingue du précédent en ce que, brûlant dans une éprouvette, il donne un dépôt rouge de sélénium amorphe, qui se produit encore quand on décompose ce gaz par une dissolution d'acide sulfureux.

437. **Acide tellurhydrique.** — Il se sépare des deux qui précèdent, en ce que, sous l'action de l'eau et de l'acide sulfureux, de même que par sa combustion incomplète, il donne un dépôt gris de tellure amorphe.

438. **Cyanogène.** — Odeur forte et pénétrante; il brûle au contact de l'air avec une flamme d'une belle couleur rouge pourpre, verdâtre sur les bords; les produits de sa combustion sont de l'azote et de l'acide carbonique; l'eau en dissout de 4 à 5 fois son volume, l'alcool 20 fois le sien; les solutions alcalines l'absorbent, en formant des liqueurs qui, traitées par un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer, puis par l'acide chlorhydrique étendu, donnent un précipité de bleu de Prusse.

Absorbé rapidement par la potasse; lentement par l'oxyde de mercure en suspension dans l'eau.

439. **Anhydride carbonique.** — Gaz très dense (densité 1,529). Il éteint immédiatement les corps en combustion. Il rougit le papier bleu de tournesol, mais la coloration disparaît par dessiccation à l'air. Agité avec de la teinture bleue, il lui donne la teinte rouge vineux. L'eau en dissout environ son volume; il est immédiatement absorbé par les alcalis; l'eau de chaux l'absorbe également en donnant un précipité blanc de carbonate de chaux, soluble dans un excès d'acide carbonique, et reparaissant par l'ébullition de la liqueur.

440. **Chlore.**—Gaz jaune verdâtre, d'une odeur caractéristique et suffocante. Densité 2,44. L'eau en dissout environ trois fois

son volume aux températures ordinaires. Le gaz et sa dissolution blanchissent et détruisent, non seulement le papier et la teinture de tournesol, mais encore l'indigo et toutes les matières colorantes végétales. Il attaque le mercure à la température ordinaire en le transformant en chlorure. Il est immédiatement absorbé par les dissolutions alcalines. Enfin, il ne décolore pas la solution d'hypermanganate de potasse.

441. **Anhydride sulfureux.** — Gaz d'une odeur particulière, suffocante et piquante; l'eau en dissout environ 50 fois son volume, l'alcool 150 fois le sien; le gaz comme sa dissolution blanchit le tournesol, le papier de Fernambouc et les couleurs végétales, mais il ne les détruit pas. Avec l'hydrogène sulfuré humide il donne un dépôt de soufre; au contact du gaz ammoniac il donne d'épaisses fumées blanches; il décolore immédiatement l'hypermanganate de potasse. La dissolution, bouillie avec de l'acide nitrique et additionnée d'un sel de baryte, donne un précipité blanc caractéristique de sulfate de baryte. Le borax humide l'absorbe complètement, et comme il est sans action sur l'acide carbonique, son emploi donne un moyen facile de séparer ces deux gaz quand ils sont mélangés. Il en est de même de l'oxyde de mercure et du protoxyde de plomb. Pour absorber l'acide sulfureux, on peut encore se servir d'iodate de potasse, ou d'une solution de bichromate de potasse dans l'acide sulfurique concentré.

442. **Ammoniac.** — Gaz d'une odeur piquante caractéristique. L'eau en dissout environ 1000 fois son volume; très soluble également dans l'alcool. Le gaz et sa dissolution bleuissent très fortement le tournesol rougi. Il répand d'épaisses fumées blanches au contact d'une baguette imprégnée d'acide sulfureux ou d'acide chlorhydrique. Absorbé immédiatement par toutes les dissolutions acides, en donnant des liqueurs présentant les propriétés des sels ammoniacaux.

443. **Acide chlorhydrique.** — Odeur acide suffocante, fu-

mant à l'air. L'eau en dissout environ 700 fois son volume en donnant une dissolution qui précipite en blanc le nitrate d'argent et présente les propriétés des chlorures. Avec les peroxydes, cette dissolution dégage du chlore. Au contact d'une baguette mouillée d'ammoniaque le gaz répand des fumées blanches très épaisses. Absorbé complètement par les liqueurs alcalines, le borax humide et l'anhydride sulfurique.

444. **Acide bromhydrique.** — Gaz fumant à l'air, très analogue au précédent et, comme lui, très soluble dans l'eau; la dissolution donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc jaunâtre et présente les propriétés des bromures. Le gaz est décomposé par le chlore, qui met en liberté des vapeurs rouge foncé de brome. Il attaque le mercure faiblement et lentement.

445. **Acide iodhydrique.** — Semblable aux précédents et comme eux très soluble dans l'eau, qui précipite alors en jaune le nitrate d'argent et présente les propriétés des iodures. Le mercure le décompose très rapidement à la température ordinaire en s'emparant de l'iode et mettant l'hydrogène en liberté. Le chlore en précipite de l'iode. La dissolution s'oxyde facilement à l'air, jaunit, puis noircit, l'iode libre se dissolvant dans l'acide iodhydrique encore non décomposé.

446. **Fluorure de silicium.** — Gaz incolore; odeur acide suffocante; très fumant à l'air. Il attaque le verre humide en y déposant une couche de silice qui y adhère fortement, l'eau le décompose en donnant un dépôt de silice gélatineuse et une dissolution d'acide hydrofluosilicique, qui produit dans les sels de potasse un précipité caractéristique. Absorbé par les fluorures secs.

447. **Fluorure de bore.** — Gaz acide d'odeur suffocante, très fumant à l'air. Il est excessivement avide d'eau, au point de noircir le papier blanc que l'on met en contact avec lui ; l'eau en dissout de grandes quantités en donnant une dissolution d'acide hydrofluoborique qui n'attaque pas le verre à la température

ordinaire, mais qui, lorsqu'on la concentre, dégage de l'acide fluorhydrique par qui le verre est attaqué. Soluble dans l'alcool qui, lorsqu'il en est chargé, brûle avec une belle flamme verte caractéristique.

448. **Hydrogène phosphoré.** — Gaz doué d'une odeur caractéristique et persistante très désagréable ; il brûle avec une flamme vive, blanche et brillante. S'il contient des vapeurs de phosphure liquide, il est spontanément inflammable à l'air et donne des couronnes de fumée d'anhydride phosphorique. Il se combine avec les gaz bromhydrique et iodhydrique en donnant de beaux cristaux incolores. Très peu soluble dans l'eau ; absorbé par les dissolutions métalliques de cuivre et d'argent avec un dépôt noir de phosphure métallique.

449. **Hydrogène arsénié.** — Il brûle avec une flamme livide et production de fumées blanches d'acide arsénieux ; la chaleur le décompose en donnant un dépôt d'arsenic métallique, principe de l'appareil de Marsh. Les sels de cuivre et d'argent l'absorbent en donnant un précipité noir d'arséniure du métal. Absorbé par les dissolutions de mercure et par la benzine.

450. **Hydrogène.** — Gaz inodore quand il est pur et excessivement léger ; il brûle avec une flamme presque invisible à la lumière du jour, en donnant de l'eau. Cette flamme, très chaude, devient très brillante quand on y introduit un corps solide capable de devenir incandescent (lumière de Drummond). Il colore en noir le papier imbibé d'une dissolution de nitrate d'argent ammoniacal. Très peu soluble dans l'eau. Absorbé à 70 degrés par le mélange fondu de bioxydes de cuivre et de plomb, en donnant de l'eau.

451. **Éthylène.** — Gaz doué d'une odeur empyreumatique désagréable quand il est pur ; très peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles et les huiles grasses ; il brûle avec une flamme jaune, fuligineuse, très éclairante, et donne un léger dépôt de charbon. Il se combine avec le

chlore à la température ordinaire en donnant de la liqueur des Hollandais, reconnaissable à son odeur caractéristique et aux gouttes huileuses qu'elle dépose sur les parois de l'éprouvette dans laquelle on opère. Il est absorbé par l'anhydride sulfurique qui forme avec lui une combinaison cristallisée au-dessous de zéro ; par l'acide de Nordhausen, et moins facilement par l'acide sulfurique concentré ordinaire.

452. **Formène.** — Gaz inodore quand il est pur, peu soluble dans l'eau ; il brûle avec une flamme jaune, bleue sur les bords, peu éclairante et sans déposer de noir de fumée ; les produits de la combustion sont de l'eau et de l'acide carbonique. Ce gaz n'est absorbé ni par le brome, ni par l'acide sulfurique fumant ou ordinaire, ni par les hydracides. — Il ne l'est pas davantage par le permanganate de potasse, les métaux alcalins ou les solutions métalliques, propriétés qui le distinguent de l'éthylène, de l'acétylène et des carbures analogues. — L'alcool absolu en dissout la moitié de son volume, et l'eau seulement 1/25 du sien.

453. **Acétylène.** — Gaz incolore doué d'une odeur forte, désagréable et caractéristique ; il brûle avec une flamme blanche peu éclairante et donne un dépôt de noir de fumée. Il se combine avec le chlore à la lumière diffuse. L'eau en dissout son volume et l'alcool davantage. Il est absorbé et oxydé par le permanganate de potasse. Absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal avec dépôt rouge d'acétylure de cuivre (oxyde de cuprosacétyle).

454. **Oxyde de carbone.** — Gaz inodore ; il brûle avec une flamme bleue, pâle, en donnant de l'acide carbonique. Il est très peu soluble dans l'eau. Absorbé par la dissolution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre, et aussi par la dissolution de sous-chlorure ou de sous-oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique, en donnant, dans ce dernier cas, une combinaison cristalline contenant de l'eau de cristallisation. Le chlore se combine avec lui à la lumière solaire et produit de l'acide chloroxycarbonique ou oxychlorure de carbone.

455. **Azote.** — Gaz incolore, inodore, éteignant immédiatement les corps en combustion. Très peu soluble dans l'eau. On le reconnaît surtout à ce qu'il ne présente aucune des propriétés qui caractérisent chacun des autres gaz.

456. **Protoxyde d'azote** ou **oxyde azoteux.** — Gaz incolore, d'une saveur légèrement sucrée; il la communique à l'eau, qui en dissout une petite quantité. Les corps y brûlent plus vivement que dans l'air, et il rallume ceux qui présentent seulement quelques points chauffés au rouge. Il est sans action sur le bioxyde d'azote et sur l'oxygène. Il est absorbé par l'alcool qui en dissout trois fois son volume, et qui le dégage à la température de son ébullition.

457. **Bioxyde d'azote** ou **oxyde azotique.** — Gaz répandant à l'air des vapeurs rutilantes d'hypoazotide. Il est très peu soluble dans l'eau. Il donne un dépôt de soufre dans une dissolution d'hydrogène sulfuré, et d'iode dans une solution d'iodure de potassium; il est absorbé par l'acide nitrique, l'anhydride sulfurique, l'acide sulfurique concentré, et les acides acétique, tartrique et phosphorique. Une dissolution saturée de sulfate de protoxyde de fer peut en absorber plus du double de son volume, en se colorant en brun presque noir; le gaz se dégage par l'ébullition; l'absorption est lente et demande qu'on la facilite par l'agitation. Tous les sels de protoxyde de fer absorbent plus ou moins le bioxyde d'azote, en se colorant en brun noir foncé.

458. **Oxygène.** — Gaz incolore, très peu soluble dans l'eau, donnant avec le bioxyde d'azote des vapeurs rutilantes. Les corps y brûlent bien plus vivement que dans l'air atmosphérique. Il rallume les matières combustibles ne présentant plus que quelques points incandescents. Il est absorbé lentement à froid par le phosphore, par les hydrates de protoxyde de fer et de manganèse, par les sulfures alcalins. Il en est de même des solutions ammoniacales de sulfite et de chlorure de cuivre. Son absorbant le plus rapide est la dissolution d'acide pyrogallique dans la potasse; elle se colore

en rouge noir très foncé, et absorbe l'oxygène aussi rapidement que la potasse absorbe l'acide carbonique, et presque en quantité égale; les acides gallique, tannique, dissous dans la potasse, s'y combinent également, mais l'absorption du gaz par ces deux corps est extrêmement lente, et c'est à l'acide pyrogallique que l'on a habituellement recours.

459. **Ozone.** — Oxygène condensé; il se reconnaît à son odeur caractéristique, celle qui se développe près des machines électriques en activité; c'est un oxydant énergique; il transforme l'acide arsénieux en acide arsénique; le sulfure de plomb noir, en sulfate de plomb blanc; il change le ferrocyanure de potassium en ferricyanure; oxyde à la température ordinaire le mercure sec et l'argent humide; il détruit les matières colorantes.

L'ozone se reconnaît dans l'air à l'aide de papiers réactifs spéciaux :

1° *Papier de Schœnbein*, imbibé d'iodure de potassium amidonné; sous l'influence de l'ozone, l'iodure de potassium humide est décomposé, et l'iode mis en liberté bleuit l'amidon; mais ce papier est infidèle, il bleuit sous les influences les plus diverses, par exemple celle des vapeurs nitreuses qui se trouvent dans l'air et qui oxydent le potassium; celle des essences qui émanent de certaines plantes; et même par l'action d'une vive insolation.

2° *Papier de Houzeau.* C'est un papier de tournesol rouge vineux, dont une moitié a été imprégnée d'iodure de potassium; par l'action de l'ozone, il se forme de la potasse qui ramène au bleu le tournesol rouge; la partie non iodurée doit garder sa teinte normale, ce qui met en garde contre les erreurs qui seraient dues aux substances étrangères contenues dans l'atmosphère. Ce papier ne bleuit pas à la lumière seule, mais il le fait aussi en présence des vapeurs nitreuses que l'air peut renfermer.

3° *Papier de thallium.* Ce papier imbibé d'une dissolution de protoxyde de thallium brunit sous l'influence de l'ozone, par suite de la formation de peroxyde de thallium.

4° Le papier imprégné d'une *solution alcoolique de gaïac* devient bleu dans l'air ozonisé.

LIVRE DEUXIÈME

ANALYSE PAR VOIE SÈCHE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

460. La *voie sèche* consiste à faire intervenir une température très élevée pour produire certaines réactions, et à se servir de réactifs capables de donner avec les substances que l'on étudie, soit des perles fondues, opaques ou transparentes, colorées de diverses manières, soit des dépôts plus ou moins nets, soit des flammes colorées de façons diverses, soit, d'une manière générale, un ensemble de caractères permettant de distinguer les divers corps les uns des autres. Le moyen le plus commode d'opérer ces réactions consiste dans l'emploi du chalumeau ; il permet d'opérer sur des quantités extrêmement faibles de matière, et de ne se servir que d'un très petit nombre de réactifs. D'autre part, en combinant les phénomènes de fusion, de volatilisation, d'oxydation, de réduction, de coloration, etc., que l'on peut produire avec cet appareil, il est possible d'arriver à reconnaître, avec un peu d'habitude, la qualité des substances renfermées dans un composé déterminé. L'analyse au chalumeau étant basée sur l'emploi des flammes, comme combustibles, il y a lieu d'examiner tout d'abord comment une flamme est constituée, et quelles sont les propriétés dont elle jouit dans ses diverses parties.

I. — De la flamme.

461. Une flamme est produite par un mélange de gaz ou de vapeurs qui brûlent; mais à la différence des corps solides ou liquides qui, lorsqu'ils sont incandescents, le sont dans toute leur masse, la flamme n'est lumineuse que dans l'une de ses parties. Il est facile de se rendre compte de ce fait : d'une part, les solides et les liquides possèdent une conductibilité calorifique plus ou moins grande, les gaz, au contraire, exception faite de l'hydrogène, ont un pouvoir conducteur sensiblement nul; d'autre part, le gaz qui constitue une flamme se dilate par la chaleur et s'échappe rapidement dans l'atmosphère, si bien qu'on ne peut pas concentrer sur lui toute la chaleur qu'on lui aurait appliquée s'il était resté en repos.

Les flammes peuvent se distinguer en deux catégories de nature bien différente : les flammes homogènes et les flammes hétérogènes.

462. Une flamme *hétérogène* est constituée par une bulle gazeuse combustible, mise en contact avec une atmosphère capable de lui fournir les éléments nécessaires à sa combustion; une telle flamme n'est lumineuse qu'à sa surface, qui est le seul siège de la combustion.

Dans une flamme *homogène*, la matière combustible et celle qui doit la brûler sont intimement mélangées l'une avec l'autre; une semblable flamme est lumineuse dans toute son étendue, et donne naissance à des phénomènes calorifiques bien plus intenses que ceux que peut produire une flamme non homogène : telles sont celles que l'on obtient avec les chalumeaux de Naumann, de Clarke, à gaz oxhydrique, à mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone, etc. Ces flammes ne sont pas employées dans l'analyse qualitative.

463. Une flamme hétérogène, celle d'une bougie par exemple, est creuse, et lumineuse seulement à son intérieur. Si on la coupe

par un plan perpendiculaire à la mèche, avec une toile métallique à mailles serrées, par exemple, voici ce que l'on observe dans le plan de la coupe : au centre, la mèche entourée d'un grand espace obscur, qui est la section d'une sorte de réservoir dans lequel se rendent les vapeurs combustibles qui se dégagent de la mèche. Cet espace obscur est enveloppé par une zone très brillante entourée elle-même d'une seconde zone encore lumineuse, mais dont l'éclat est incomparablement moins vif que celui de la couche précédente. Dans le cas que nous considérons, la surface extérieure de la flamme brûle seule au contact de l'air atmosphérique, et la chaleur ne se communique pas à l'intérieur à cause de la mauvaise conductibilité du gaz, de sorte que l'intérieur obscur qui environne la mèche est très peu chaud. Il est facile de s'en assurer en coupant la flamme avec une toile métallique fine, percée d'un trou que l'on fait arriver sur la direction du prolongement de la mèche. On peut communiquer par ce trou avec l'intérieur de la flamme, y introduire, soit la boule d'un petit thermomètre à mercure, soit des matières inflammables comme le soufre et le phosphore, sans qu'elles s'enflamment, et même quelquefois de l'argent fulminant sans qu'il détone. La température de cette région atteint à peine 25 degrés.

Fig. 12.

464. Une section par un plan parallèle à l'axe de la mèche montre bien aussi les zones principales de la flamme. *a* (fig. 12) est le centre ou noyau obscur non lumineux, sorte de réservoir de la vapeur combustible qui s'échappe de la mèche ; la zone *bc* qui l'entoure est très lumineuse, et continue à proprement parler la partie éclairante ; c'est là que se fait surtout la décomposition des vapeurs hydrocarbonées, en hydrogène et en charbon dont une portion ne trouvant pas l'oxygène nécessaire à sa combustion

devient incandescente. A la partie extérieure est une couche *d*, peu brillante, à peine visible mais très chaude; elle enveloppe toute la flamme, et grâce à l'excès d'oxygène qui y afflue le charbon y est brûlé en totalité, ce qui rend compte à la fois de sa haute température et de son peu d'éclat. Enfin on distingue à la partie inférieure une couche *e* d'un bleu d'azur; elle est due à ce que l'air appelé par le tirage de la flamme se mélange à la partie inférieure avec les vapeurs combustibles, avant que celles-ci soient déjà décomposées; il en résulte de l'oxyde de carbone qui vient brûler au contact de l'air avec la couleur bleue qui lui est propre et sans donner de dépôt charbonneux qui rende la flamme éclairante.

465. La forme générale de la flamme est celle d'un cône plus ou moins allongé, et il est facile de se rendre compte de ce fait. Considérons en effet une bulle gazeuse que nous supposerons divisée en tranches parallèles par des plans horizontaux très voisins les uns des autres, plaçons-la au milieu de l'atmosphère et considérons une de ces tranches horizontales; elle ne peut brûler que suivant sa circonférence, car au-dessus et au-dessous d'elle sont des tranches semblables dans lesquelles la chaleur ne se propage pas. Or, à mesure que la circonférence brûle, le diamètre de la zone se resserre, il diminue peu à peu jusqu'à se réduire à un point, centre des cercles primitifs. D'autre part, cette couche pendant qu'elle se consume est animée d'un mouvement vertical ascensionnel, c'est-à-dire que le gaz qui la constitue, en même temps qu'il brûle et s'échauffe, se dilate, devient plus léger que l'air, et s'élève dans l'atmosphère. Or, supposons qu'au commencement, la dilatation due à la chaleur de combustion soit plus grande que la vitesse de combustion elle-même, la tranche monte en s'élargissant, et donne par ses différentes positions un tronc de cône surbaissé dont la grande base est tournée vers le haut; il arrive ensuite un moment où la température croît moins vite, la vitesse de combustion demeurant à peu près constante; alors, tandis que la tranche considérée continue à monter, son diamètre se resserre jusqu'à ce qu'il se réduise à un point. Les différentes couches qui se succèdent montant et brûlant toutes de la même manière, il en

résulte qu'à un moment déterminé la flamme est constituée par un système de cercles lumineux placés sur une surface formée de deux sortes de cônes réunis par leur base. Le cône supérieur est beaucoup plus allongé que l'inférieur, qui du reste est réduit à un tronc. L'intérieur de cette surface est obscur et relativement froid. Comme les tranches successives se déplacent et brûlent d'une manière quelque peu irrégulière, les deux cônes ne sont pas nettement accusés, et il en résulte l'aspect général que présentent les flammes qui vont d'abord en s'élargissant un peu à partir de la mèche, atteignent un diamètre maximum, puis diminuent ensuite peu à peu de largeur à mesure qu'elles s'élèvent dans l'atmosphère.

466. La longueur d'une flamme dépend du rapport qui existe entre la vitesse de combustion d'une tranche et la vitesse du mouvement ascensionnel de cette même tranche. Si elle se consume lentement, elle parcourt, avant d'être complètement brûlée, un chemin considérable, et la flamme est très allongée; si la combustion est incomplète, la flamme est plus longue encore, tel est, par exemple, le cas d'une lampe qui *file*. Si au contraire on fait arriver un courant d'air dans la flamme de manière à rendre sa combustion très rapide, elle sera courte, et d'autant plus que la vitesse de combustion sera plus considérable.

467. Considérons maintenant le cas où les choses se présentent dans un ordre inverse : l'atmosphère est formée de gaz combustible, d'hydrogène par exemple, et c'est la bulle de gaz qui arrive dans son intérieur qui renferme de l'oxygène. Le phénomène est exactement le même, la flamme a tout à fait la même forme, et pour la même raison; car l'hydrogène ne brûle que sur les bords de la bulle d'oxygène. Le diamètre de celle-ci subit les mêmes variations de dilatation et de combustion que dans le cas précédent jusqu'à ce qu'elle se réduise à un point.

468. Il y a à considérer dans une flamme, d'abord la combustion du gaz combustible qui est la source de chaleur, ensuite la présence

ou l'absence d'un corps solide qui, en devenant incandescent, ajoute sa lumière, parfois très vive, à la lumière très peu intense du gaz en combustion. Les flammes les plus chaudes ne sont donc pas nécessairement les plus lumineuses ; de deux flammes possédant la même température, la plus brillante sera celle qui renfermera le plus de matières solides incandescentes. Ces matières solides peuvent d'ailleurs être soit les produits de la combustion, soit des matières combustibles incomplètement brûlées, et elles peuvent occuper dans la flamme des positions différentes.

On peut les trouver dans l'enveloppe extérieure de la flamme, comme lorsque du phosphore brûle ; cette couche extérieure qui contient ici de l'acide phosphorique solide est tellement éclatante, qu'elle empêche d'apercevoir les couches intérieures dont l'éclat est beaucoup moins vif.

D'autres fois le solide se rencontre dans la couche moyenne. C'est ce qui se produit avec les combinaisons hydrogénées du carbone qui sont décomposables par la chaleur avec dépôt de charbon. La flamme se compose alors d'une partie centrale obscure, d'une couche moyenne très lumineuse contenant du charbon, enfin d'une enveloppe extérieure bien moins brillante, tout le charbon qui s'y trouve étant brûlé par l'excès d'oxygène que lui offre l'atmosphère environnante.

469. La température des différentes parties d'une flamme varie en sens inverse de la lumière qu'elles émettent ; dans celle d'une bougie, par exemple, la température, très haute dans la couche extérieure, est relativement basse dans la portion lumineuse moyenne. Un fil fin de platine fond dans la première et non dans la seconde, c'est qu'en effet le charbon qui, en se transformant en acide carbonique, dégage une quantité de chaleur considérable (environ 5800 calories par gramme), est complètement oxydé dans la partie extérieure, tandis que la zone brillante en renferme un excès non brûlé. On s'en assure en coupant la flamme avec une bande d'amiante, sur laquelle se tracent trois zones distinctes dont la plus noire correspond précisément à la partie lumineuse de la flamme.

II. — Du chalumeau.

470. Cet instrument sert à insuffler de l'air dans une flamme afin d'activer sa combustion et d'élever sa température. Il se compose d'une tuyère, B (fig. 13), tube légèrement conique de fer-blanc ou de laiton, de 20 centimètres de longueur environ, muni à l'extrémité la plus large d'une embouchure *cd* en ivoire ou en os, et de 10 à 12 millimètres de diamètre. La petite extrémité de la tuyère s'engage dans la boîte à air A, pièce cylindrique d'environ 15 millimètres de diamètre sur 45 de longueur. L'air insufflé par la tuyère perd son humidité dans la boîte à air; il en sort par un orifice latéral muni d'un tube de dégagement *a*, perpendiculaire à la tuyère, et de 5 centimètres de longueur; il est terminé par un petit ajutage conique *b* en cuivre ou en platine, percé d'un orifice dont le diamètre est d'un demi-millimètre à peu près. L'air aspiré par le nez est comprimé entre les muscles tendus des joues, tandis que le palais sert de soupape; on doit s'exercer à n'envoyer dans le chalumeau qu'une portion de l'air aspiré, l'autre allant aux poumons entretenir la respiration, et à produire dans le chalumeau un jet continu d'air qui alimente la flamme.

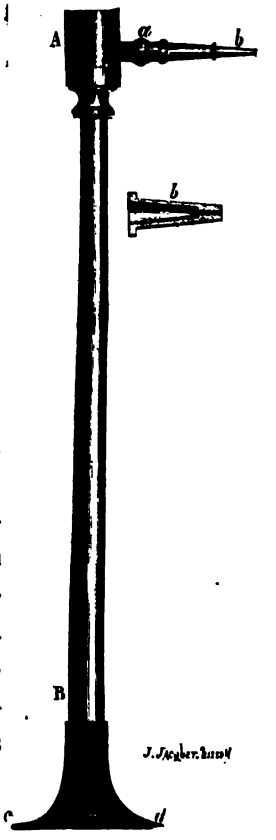


Fig. 13.

471. On se sert aussi d'un autre chalumeau beaucoup plus simple, c'est un tube creux ordinairement en fer-blanc verni, évasé (fig. 14), et portant latéralement dans sa partie large un petit tube sur lequel on peut adapter un ajutage en cuivre, percé

d'un trou plus ou moins étroit. On insuffle l'air avec la bouche, par une embouchure de corne, et l'on arrive, avec un peu d'habitude, à obtenir un filet continu d'air dont on rend à volonté et à l'aide des muscles des joues la vitesse plus ou moins grande.

Fig. 14.

472. Injecté dans la simple flamme d'une bougie, ce filet d'air l'infléchit en un cône allongé; la partie extérieure pâle, *c* (fig. 15), est le siège d'une combustion complète, et comme l'oxygène de l'air y est en excès, elle constitue une région oxydante propre au grillage de la plupart des substances. La zone intermédiaire *b*, brillante, contient un excès de charbon qui lui donne avec son éclat des propriétés réductrices capables, par exemple, de ramener les oxydes à l'état métallique. La couche intérieure *a*, où l'air amené par le chalumeau détermine une combustion complète, est très chaude; elle se termine par une pointe

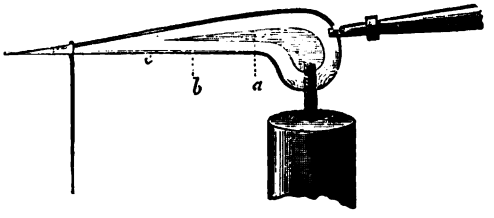


Fig. 15.

bleue où la combustion est encore complète, mais sans excès d'oxygène; cette région très chaude est apte à produire des phénomènes de fusion simple, sans oxydation ni réduction.

473. On tient ordinairement le chalumeau par la boîte à air, en maintenant horizontal le tube par lequel se dégage le gaz insufflé. Alors le courant d'air injecté dans la flamme étant horizontal, celle-ci prend une direction qui est la résultante des mou-

vements dont elle est animée, et comme la vitesse du jet d'air est bien supérieure à la vitesse ascensionnelle des gaz de la flamme, celle-ci se dirige à peu près horizontalement en constituant un *dard* qui, si on l'examine avec soin, se montre constitué de la manière suivante :

D'abord un jet d'air ou d'oxygène froid, A (fig. 16), puis une zone très chaude B, dans laquelle toutes les matières combustibles sont entièrement brûlées ; la chaleur y est très intense, mais la lumière à peu près nulle. Vient ensuite une troisième région C, très lumineuse, contenant beaucoup de charbon solide et incandescent. Mais, d'autre part, l'air insufflé par le chalumeau entraîne avec lui une partie des gaz de la flamme, lesquels viennent brûler dans l'air atmosphérique ; aussi l'on trouve au contact de la

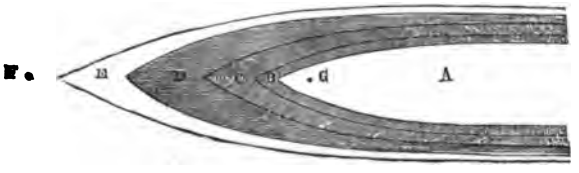


Fig. 16.

couche C une nouvelle zone lumineuse D qui lui est tout à fait analogue, et au delà une enveloppe E très peu lumineuse et très chaude, tout y étant brûlé par l'oxygène de l'air. Le dard se compose donc, en quelque sorte, de deux flammes simples superposées, donnant une zone lumineuse CD, à l'intérieur et à l'extérieur de laquelle se rencontrent deux régions peu brillantes, mais de température très élevée, B et E.

474. Le dard peut servir à chauffer très fortement les substances que l'on examine, surtout si on les place à ces extrémités B et E des enveloppes chaudes. En B la température est d'ailleurs plus élevée qu'en E, car la couche extérieure perd par rayonnement dans l'air qui l'environne beaucoup de chaleur, alors que la couche intérieure n'en perd que fort peu. La flamme, au voisinage des points G et F, jouit de propriétés oxydantes, car l'oxygène y prédomine, et la température y est très élevée ; elle peut donc servir

à produire des phénomènes d'oxydation et porte en ces points le nom de *feu oxydant;* au contraire, la partie CD, où le charbon est en excès et où la température est encore élevée, sera capable d'opérer des réductions; aussi cette portion lumineuse CD est-elle qualifiée de *feu réducteur.*

475. Le courant d'air injecté dans la flamme devra avoir une vitesse convenable, car, puisqu'une flamme est une bulle de gaz échauffée, on conçoit qu'en la refroidissant on puisse la détruire; tandis qu'on active la flamme en y faisant arriver un courant d'air modéré, on l'éteint au contraire si ce courant trop vif est susceptible de la refroidir. L'expérience indique quelle est la vitesse avec laquelle il convient d'injecter l'air avec le chalumeau.

Les corps que l'on veut soumettre à l'action de la flamme y sont maintenus de plusieurs manières. On se sert de *supports* capables de résister au feu, et dont les principaux sont les suivants :

III. — Des supports.

476. **Charbon.** — Le charbon, outre le rôle de support, pourra exercer sur le corps une action réductrice. On se sert de préférence de morceaux de charbon de sapin, taillés à la scie en parallélipipèdes de 10 centimètres de long sur 2 à 3 de large et de haut. De simples morceaux de charbon de bois taillés de manière à présenter une face plane peuvent également servir. On creuse sur une des faces une petite cavité très plate, dans laquelle on place les substances à chauffer; le charbon tenu de la main gauche doit être un peu incliné dans la flamme, de telle sorte que, si le corps donne naissance à une matière volatile, celle-ci puisse, en se condensant, retomber sur le charbon et y constituer un enduit. Quand on veut faire agir un réactif sur la substance, on le mélange bien avec elle et avec un peu d'eau, puis on introduit une petite quantité de cette pâte dans la cavité creusée sur le charbon.

477. **Coupelles.** — On emploie quelquefois de petites coupelles en terre de pipe, que l'on obtient en délayant de cette terre

dans l'eau de manière à en faire une pâte épaisse dont on étend une couche sur du papier, et, tandis qu'elle est encore humide, on y découpe de petites rondelles de 5 à 6 millimètres de diamètre, que l'on creuse très peu. Une fois sèches, on les calcine dans un creuset ouvert de manière à détruire le papier. Ces coupelles se placent dans le trou creusé sur le charbon ; on peut aussi les tenir avec les pinces et les chauffer directement.

478. **Tubes.** — Quand on veut chauffer les substances en vase clos, ou recueillir les produits de leur oxydation dans un courant d'air, on se sert de petits tubes de verre. Dans le premier cas, on fait usage de tubes fermés à un bout, et quelquefois renflés à leur partie fermée ; le diamètre de ces tubes est de 5 millimètres et leur longueur de 60 à 70. Dans le second cas, les tubes ouverts aux deux extrémités ont 6 à 8 millimètres de diamètre et 15 à 20 centimètres de longueur. La matière bien pulvérisée y est introduite ; on la place à 10 ou 15 millimètres d'une extrémité et l'on incline légèrement le tube pour y produire un courant d'air ; enfin, on chauffe peu à peu l'endroit où la substance se trouve, de manière à fondre ou à volatiliser les corps sans les oxyder, d'abord avec la flamme simple, ensuite à l'aide du chalumeau.

479. **Platine.** — On emploie encore comme support soit une petite cuiller de platine, soit une lame mince, soit des fils de ce métal. Les fils, qui doivent avoir environ un demi-millimètre de diamètre, sont repliés à une extrémité de manière à y former une boucle en forme d'O plus ou moins allongé ; cette boucle, chauffée ou mouillée, est plongée dans le réactif pulvérisé qui s'y attache et que l'on fond en une perle avec le dard du chalumeau. Une fois la perle formée, on touche avec elle le corps à examiner, préalablement réduit en poudre, et l'on fond de nouveau, tantôt au feu oxydant, tantôt au feu réducteur, pour obtenir à chaud ou à froid des colorations caractéristiques. Le fil de platine sert encore à maintenir, à l'aide d'une boucle, la substance que l'on étudie pour observer la coloration qu'elle donne à la flamme. On se sert dans

le même but de petites pinces en fer, munies le plus souvent de bouts en platine.

480. **Flamme.** — La flamme dont on fait usage est celle d'une petite lampe à huile, d'une chandelle de suif ou d'une bougie. On prend également celle d'une lampe à alcool, mais alors pour augmenter la région brillante et réductrice de cette flamme on mélange à l'alcool un sixième environ de son volume d'essence de

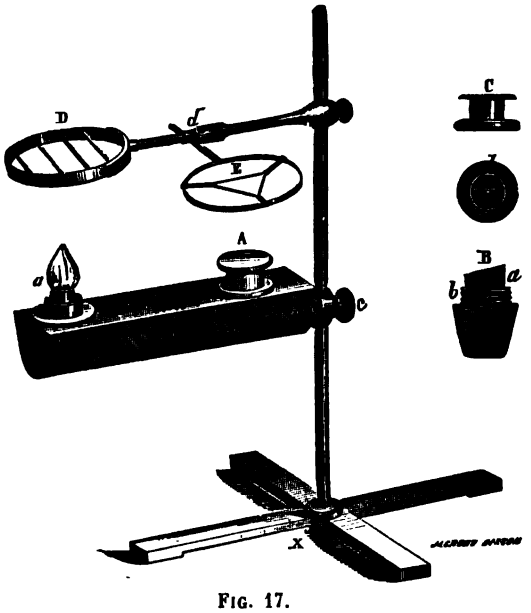


Fig. 17.

térébenthine ou un peu de benzine. On emploie aussi le gaz de l'éclairage sortant par un bec simplement formé d'une fente de 1 millimètre et demi de largeur sur 8 à 10 de longueur.

L'appareil qui paraît le plus commode quand on a de nombreux essais à faire, est la lampe de Plattner (fig. 17). Le réservoir d'huile est en métal (fer-blanc, laiton ou zinc), il porte une ouverture A fermée par un bouchon à vis et destinée à l'introduction du combustible; une seconde ouverture munie d'une douille à vis *a*, et dont on voit le détail à droite de la figure, donne passage à une

mèche de coton; la lampe est soutenue par un pied X le long duquel on peut la déplacer à l'aide d'un bouton, et qui porte en outre un support D*d*, destiné à recevoir une capsule ou d'autres objets.

CHAPITRE II

DES RÉACTIFS

Outre l'*air atmosphérique* qui sert à alimenter la flamme, et le *charbon*, on emploie encore les matières suivantes :

481. **Carbonate de soude.** — Le carbonate de soude anhydre doit être bien exempt de sulfates qui, par la réduction, donneraient des sulfures. Le meilleur moyen de l'avoir pur est de le préparer en calcinant du bicarbonate de soude. Il sert tantôt à la réduction, tantôt à l'oxydation des oxydes.

482. **Cyanure de potassium.** — On s'en sert souvent pour opérer la réduction des oxydes difficiles à réduire, et spécialement pour celle des sulfures. Son action réductrice est bien plus énergique dans la plupart des cas que celle du carbonate de soude, et il joue à la fois le rôle d'alcali et celui de désoxydant. Le cyanure de potassium fondu doit être conservé dans des vases bien fermés, car il attire très promptement l'eau et l'acide carbonique de l'air. Le mélange de cyanure de potassium et de carbonate de soude est ce qu'il y a de plus commode à employer; on le prépare avec quantités égales des deux produits.

483. **Phosphate de soude et d'ammoniaque** (*Sel de phosphore*). $Ph^2O^5,Na^2O,(AzH^4)^2O,H^2O + 8\,H^2O$. — Ce sel perd, sous l'influence d'une température élevée, son eau et son ammoniaque et se transforme en métaphosphate de soude. Il joue le même rôle que le borax, mais a sur lui l'avantage d'une réaction différente; il se comporte comme un acide fondu avec presque toutes les substances, et il en dissout un grand nombre. Il faut

s'assurer qu'il est bien exempt de chlorure, car mélangé d'oxyde de cuivre il sert à reconnaître les chlorures, les bromures et les iodures. Le sel pur fond sur le charbon en une perle incolore parfaitement transparente. Elle est opaque s'il renferme du phosphate de soude en excès.

484. **Borate de soude** (*Borax*). — Le borax fond en une perle limpide qui dissout toutes les substances oxydées. Il ne doit renfermer ni chlorures ni sulfates, ce dont on s'assure en ajoutant à sa dissolution, acidulée par l'acide nitrique, du nitrate d'argent ou du nitrate de baryte. Les perles fournies par le borax avec les différentes substances oxydées qui ont été chauffées avec lui au feu d'oxydation, sont ensuite traitées par la flamme réductrice afin de voir si elles changent ou non de couleur.

485. **Bisulfate de potasse.** — On l'obtient en fondant ensemble dans une capsule de platine des quantités équimoléculaires de sulfate neutre de potasse et d'acide sulfurique monohydraté, et coulant sur une lame de platine la matière fondue; on l'emploie toutes les fois qu'on a besoin d'une réaction acide; il représente de l'acide sulfurique, sous la forme d'un corps solide facile à manier, car sous l'action d'une température élevée, il se dédouble en sulfate neutre de potasse et acide sulfurique (voy. n° 128).

486. **Nitrate de potasse.** — C'est un sel facile à obtenir pur, et qu'on utilise toutes les fois qu'il y a une oxydation à produire. On lui adjoint souvent le carbonate de soude qui donne un alcali propre à se combiner à l'acide métallique résultant de l'oxydation que l'on cherche à réaliser.

487. **Nitrate de cobalt.** — On ne s'en sert guère que pour reconnaître la magnésie et l'alumine. On chauffe d'abord la substance doucement sur le charbon pour la priver de l'eau qu'elle peut contenir, puis on ajoute dessus, avec une pipette effilée, une goutte de solution d'azotate de cobalt; on chauffe de nouveau doucement d'abord, pour chasser l'acide azotique, puis fortement

au feu d'oxydation. Les substances se colorent quand elles sont pures.

488. **Silice.** — En poudre fine, elle sert à reconnaître la présence de l'acide sulfurique et de certaines matières sulfurées.

489. **Spath fluor** (*Fluorure de calcium*). — Il sert à reconnaître les sulfates de chaux, de baryte et de strontiane.

490. **Oxyde de cuivre.** — Il faut qu'il soit bien pur, et on l'obtient ainsi par la calcination du nitrate. Il sert à reconnaître la présence du chlore, du brome et de l'iode.

CHAPITRE III

MARCHE GÉNÉRALE A SUIVRE DANS UNE ANALYSE AU CHALUMEAU.

491. Une analyse au chalumeau se compose d'un certain nombre d'essais qui fournissent chacun quelques données sur la nature de la substance que l'on examine, et qui permettent d'arriver à découvrir les éléments qui la constituent. Il faut avouer, du reste, que l'analyse par voie sèche ne présente pas les mêmes garanties que l'analyse par voie humide. Même lorsqu'il s'agit de substances simples, il peut arriver qu'on ne s'aperçoive pas de la présence de quelque élément important; car si les réactions fournies par certains corps sont tout à fait caractéristiques, elles ont souvent pour effet de masquer d'autres réactions qui décèleraient la présence de matières différentes, et ces dernières peuvent alors demeurer inaperçues. On recherchera les caractères de la substance soumise à l'analyse à l'aide des opérations suivantes :

I. — Essai au tube fermé.

492. On chauffe graduellement dans un tube bouché une petite quantité de la matière que l'on étudie pour rechercher si elle

contient des substances organiques. On opère tout à fait comme on l'a dit déjà (nos 31, 32) à propos de la même recherche avant l'analyse par voie humide. On observe en même temps comment la matière se comporte sous l'action d'une chaleur assez faible et un certain nombre de ses propriétés. Il faudra rechercher en particulier :

493. 1° Si la matière fond, comme cela a lieu pour la plupart des sels, et dans ce cas s'il s'agit d'une fusion aqueuse ou d'une fusion ignée ;

2° Si la matière change de couleur, comme le font certains sels qui, en perdant leur eau de cristallisation, passent d'une couleur à une autre ;

3° S'il y a de l'eau : celle-ci viendra se déposer en gouttelettes sur les parties froides du tube ; s'il ne s'en dégage que très peu, on a affaire le plus souvent à de l'eau hygroscopique, mais s'il s'en condense une quantité notable, elle fait partie constituante de la substance analysée. On examine cette eau avec du papier de tournesol, elle peut être acide ou alcaline ; cette dernière réaction trahirait la présence de l'ammoniaque ou de ses sels.

4° S'il se dégage des matières gazeuses, et dans ce cas leur nature. On placera pour cela dans la partie supérieure du tube un papier de tournesol bleu et mouillé ; il indiquera la présence de vapeurs acides, telles que l'acide fluorhydrique que dégagent certains fluorures, telles encore que des composés nitrés ou l'acide sulfureux qui s'échappe des hyposulfates, des bisulfites, etc., quand on élève leur température.

L'introduction dans le tube d'une allumette ou d'une paille offrant quelques points incandescents permet de constater le dégagement d'oxygène que produisent un grand nombre de peroxydes et certaines combinaisons salines, telles que les chlorates, azotates, etc.

5° S'il se dépose dans le tube des produits volatils. Ceux-ci peuvent être :

Des métaux, tels que l'arsenic, le mercure, le cadmium, qui possèdent l'éclat métallique et une couleur grise ou noire. Nous

avons vu, à propos de l'analyse des alliages (n° 207), comment on distingue les uns des autres ces métaux volatils.

Du soufre : il se sublime sous la forme de gouttelettes brunes tant qu'elles sont chaudes, et jaunes après refroidissement. Le soufre provient soit de sulfures, comme le bisulfure de fer, qui en laissent dégager quand on les chauffe, soit de sulfures indécomposables par la chaleur seule, mais qui, sous l'influence d'une petite quantité d'air qui s'introduit dans le tube, sont en partie oxydés, avec mise en liberté d'un quantité de soufre équivalente à celle d'oxygène fixé ; ce soufre se dépose sur les parties froides du tube.

Des oxydes ou des acides volatils, tels que les acides arsénieux, antimonieux, sélénieux, etc.

Des sels volatils, tels que les sels ammoniacaux, les sulfures d'arsenic et de mercure, les chlorures de mercure, etc.

6° On observera enfin si la matière chauffée décrépite ou non dans le tube ; c'est un caractère que présentent beaucoup de substances naturelles, spécialement les sulfures et leurs combinaisons.

494. Après avoir examiné l'action de la chaleur sur la matière seule, dans le tube bouché, on la mélange, avec un peu de bisulfate de potasse, puis on chauffe de nouveau. Ce réactif permet de reconnaître immédiatement les nitrates, car son acide sulfurique mettant en liberté de l'acide nitrique qui se décompose, il se produit des vapeurs rouge orangé caractéristiques. Avec les fluorures il se dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque le verre et dépolit le tube, phénomène facile à constater. Avec les composés de l'iode on voit apparaître des vapeurs violettes et un dépôt noir d'iode sublimé ; avec les combinaisons bromées on obtient des vapeurs rouges de brome dont l'odeur est caractéristique.

II. — Grillage dans le tube ouvert.

495. Pour cette opération, on introduit la matière réduite en poudre dans un tube ouvert et on la chauffe. La calcination au

contact de l'air peut donner naissance à des matières gazeuses reconnaissables à leur odeur, ou bien à des matières solides plus ou moins volatiles, et qui se déposeront en un anneau situé loin ou près de la portion échauffée du tube, selon leur degré de volatilité.

496. Les substances gazeuses sont : 1° l'acide sulfureux, qui se produit dans le grillage des substances qui renferment des sulfures (on doit tenir le tube très fortement incliné, l'ouverture supérieure près du nez, pour reconnaître les plus faibles quantités de matière dégagée); 2° l'acide arsénieux, qui provient de certaines arséniures, et qui, lorsqu'il n'est qu'en petite quantité, ne se condense pas, est entraîné par le courant d'air et donne parfois l'odeur alliacée caractéristique de l'arsenic.

497. Les substances solides sont : L'acide arsénieux provenant du grillage des arséniures, et parfois de l'arsenic, lorsque l'oxygène de l'air ne s'est pas trouvé en excès; le premier donne un sublimé blanc formé d'octaèdres brillants visibles à la loupe. — L'acide antimonieux, produit de l'oxydation du sulfure d'antimoine et des combinaisons qui en contiennent; il donne un dépôt blanc non cristallisé et facile à déplacer par volatilisation. L'acide antimonieux peut être à son tour oxydé par l'air en excès, en donnant un dépôt blanc d'acide antimonique qui n'est pas volatil. — L'acide tellureux, sublimé blanc semblable aux précédents, mais à peine volatil, et qui, par une chaleur modérée, capable de volatiliser les deux précédents, fond seulement en gouttes incolores. — Le chlorure de plomb, qui se conduit comme l'acide tellureux, mais est un peu plus volatil.

Les substances qui se subliment quand on chauffe dans le tube fermé, le font également dans le tube ouvert : tels sont les sels ammoniacaux, les sulfures de mercure, d'arsenic, etc.

III. — Action d'une température élevée.

498. On place la substance à examiner sur le charbon, en la soutenant par une coupelle ou une lame de mica, si elle attaque le

platine à chaud; dans le cas contraire, on la met sur une lame de platine, ou on la tient avec une pince, et on l'expose à l'action de la partie la plus chaude du dard. On a alors à examiner :

499. 1° *La fusibilité de la substance;* il ne saurait être question ici que de la fusion ignée. Parmi les corps qui la subissent, les uns le font sans dégager trace d'eau, comme l'azotate de potasse; d'autres en laissent échapper une quantité plus ou moins considérable, tels sont les silicates hydratés. Quelquefois, pendant la fusion, il peut se dégager un gaz dont la nature fournit des indications sur celle du corps considéré : tels sont les carbonates.

On observe parfois un boursouflement sous l'action de la chaleur, lorsque la matière fondue est pâteuse ; c'est qu'alors les gaz ou les vapeurs ne se dégagent qu'avec difficulté et ce bouillonnement peut fournir un caractère : tels sont la plupart des zéolithes.

La fusion s'effectue à une température plus ou moins élevée; quand elle est facile, la matière se réduit en globules : c'est le cas des métaux difficilement oxydables, de l'acide borique et des borates, des silicates pauvres en silice. Quand la matière est réfractaire, les arêtes et les angles s'émoussent et s'arrondissent plus ou moins : tel est le cas présenté par beaucoup de silicates, les feldspaths, les pyroxènes très magnésiens, quelques micas. Enfin, quand la substance est infusible, comme la chaux, la magnésie, l'alumine, la zircone, l'argile et la plupart des oxydes métalliques purs, elle ne subit pas de changement appréciable, mais la température s'élève beaucoup, et la matière incandescente brille dans la flamme d'un éclat très vif.

500. 2° *Si la substance devient lumineuse.* — Cela peut arriver de deux manières différentes : Ou bien la lumière se dégage d'une manière continue comme avec certaines fluorines, on a alors un simple phénomène de phosphorescence ; ou bien la lumière ne se produit qu'à un moment déterminé, elle est alors le résultat d'une modification isomérique. Ainsi, le sesquioxyde de chrome soluble dans les acides y devient insoluble quand on le chauffe, et au moment où la transformation s'accomplit il y a émission de lumière.

Le phosphate de chaux fondu offre un phénomène lumineux en se refroidissant.

501. 3° *Des changements de couleur.* — Certaines substances prennent, à température élevée, une coloration différente de celle qu'elles possèdent à la température ordinaire et qu'elles reprennent en se refroidissant; cette propriété permet de reconnaître quelques corps. Ainsi, l'oxyde de zinc, l'acide titanique, l'acide niobique, blancs à la température ambiante, jaunissent à mesure qu'on les échauffe, pour devenir jaune citron à température élevée. Le minium, l'oxyde rouge de mercure, le chromate de plomb, le sesquioxyde de chrome, deviennent presque noirs; les oxydes de plomb et de bismuth se foncent en couleur à mesure que la température s'élève; il en est de même de l'iodure de mercure, et tous reprennent, quand on les a refroidis, la couleur qu'ils présentaient avant qu'on les ait échauffés.

502. 4° *La coloration de la flamme.* — Un grand nombre de corps colorent la flamme du chalumeau, ou une flamme quelconque, dans laquelle on les introduit. Pour observer ce fait on se sert d'une flamme très peu éclairante, telle que celle de l'alcool ou d'un bec de Bunsen brûlant avec flamme bleue, et l'on y introduit la substance considérée en la soutenant avec une boucle de fil de platine, ou même avec une pince. Si l'on n'observe aucune coloration, on humecte la matière avec un peu d'acide sulfurique concentré et l'on recommence l'opération; certaines matières, d'abord sans action, donnent une coloration manifeste après leur décomposition partielle par l'acide sulfurique.

Les différentes colorations que peut prendre une flamme, sont: Le *jaune*, dû à la soude: cette couleur masque celle qui proviendrait d'autres substances, comme la potasse, la lithine, etc.; ces bases mélangées à la soude, même en quantités considérables, ne colorent pas la flamme d'une manière appréciable, la teinte jaune communiquée par la soude domine complètement;

Le *rouge carmin* très intense, donné par la lithine;

Le *rouge*, donné par les sels de strontiane et de rubidium;

Le *rouge faible avec pointe de jaune*, donné par les sels de chaux;

Le *violet*, dû à la potasse et à ses composés;

Le *vert*, causé par le thallium, l'acide borique, certains sels de cuivre, de baryte et quelques composés du phosphore;

Le *bleu*, donné par certaines combinaisons arsenicales: le *bleu verdâtre*, par l'antimoine; le *bleu d'azur*, par certains sels de plomb, par le sélénium et ses composés.

La couleur des flammes, se rattache, du reste, aux spectres que donnent ces flammes quand on y introduit les substances qui les colorent, et dont on examinera ultérieurement les propriétés et les caractères.

IV. — Modifications chimiques que subissent certaines substances dans la flamme du chalumeau.

Elles fournissent souvent des caractères très nets, produits tantôt sous l'influence du feu oxydant, tantôt sous l'action du feu réducteur.

503. La substance à essayer est placée sur le charbon et soumise à l'action de la flamme extérieure. Si elle est oxydable, l'oxyde formé, outre une couleur caractéristique, peut encore être fusible, alors le charbon, ou le support quel qu'il soit, se recouvre d'un *enduit*. Si l'oxyde est volatil, il se dépose à une certaine distance de la partie chauffée du charbon en formant autour d'elle une *auréole;* Celle-ci peut encore provenir de ce que la matière chauffée est volatile, et donne en s'oxydant un composé fixe, tel est le cas du zinc, du magnésium. Si la matière donne un oxyde volatil, l'auréole se déplacera sous l'action de la flamme; si l'oxyde est fixe, l'auréole ne se déplacera pas. Ce dépôt, dont la couleur est variable, peut aussi se colorer diversement quand on fait varier sa température.

504. Les phénomènes de désoxydation s'effectuent en chauffant dans la région réductrice de la flamme. La réduction s'opère mieux

et plus facilement dans presque tous les cas, lorsqu'on mélange la substance examinée avec du cyanure de potassium, et elle peut fournir des indications très nettes. Ainsi les sulfates se transforment en sulfures faciles à reconnaître avec un papier imprégné d'un sel de plomb qui noircira à leur contact; les oxydes peuvent donner des métaux, et parfois des oxydes inférieurs doués de propriétés spéciales : ainsi, l'oxyde magnétique de fer qui est attirable à l'aimant, provient d'une réduction partielle du sesquioxyde.

V. — Essai au carbonate de soude.

505. Les oxydations ou les réductions sont surtout faciles à produire quand on opère en présence du carbonate de soude: ainsi, par exemple, un sulfate métallique donnera très souvent dans ces conditions un métal et du sulfure de sodium. Quand il s'agit de provoquer une réduction, on peut concevoir que le carbonate de soude fondu, au contact du charbon porté au rouge, donne du sodium qui joue le rôle d'un réducteur très énergique; on peut admettre aussi qu'au contact du charbon et de l'azote de l'air, le carbonate alcalin produit un peu de cyanure qui est un réducteur puissant: aussi se sert-on souvent du mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium, la réduction est alors très facile, et quand il y a des grenailles métalliques elles deviennent très apparentes. Il peut arriver que le métal fondu s'infiltre dans le charbon : dans ce cas, on racle la partie supérieure de ce charbon et on l'écrase dans un mortier d'agate; les plus petites parcelles métalliques apparaissent alors, car elles sont transformées en lamelles de dimensions appréciables. Enfin, il peut se faire encore que le métal réduit se volatilise en partie; alors avec un globule de métal fondu, on observe simultanément la formation d'une auréole d'oxyde.

506. L'emploi du carbonate de soude est surtout nécessaire quand on opère sur des sels dont les bases sont des oxydes facilement réductibles, et que l'on veut ramener à l'état métallique : ainsi,

dans la plupart des cas, les sulfates, phosphates, arséniates, etc., chauffés seuls dans la flamme réductrice, donneraient des sulfures, phosphures, etc., tandis que si l'on emploie du carbonate de soude, surtout mélangé de cyanure de potassium, on opère la réduction à l'état de métal. Les métaux volatils qui, outre le métal réduit, donnent une auréole d'oxyde, sont : l'antimoine, le zinc, le cadmium, le plomb, le bismuth, et, d'autre part, le tellure.

507. Quand il s'agit de provoquer une oxydation, on chauffe à la flamme oxydante le mélange de la matière avec du carbonate de soude. Cette oxydation a lieu toutes les fois qu'on est en présence d'une substance qui en absorbant de l'oxygène peut devenir acide et se combiner avec la soude : tel est le cas des oxydes de manganèse, de chrome, etc. La formation d'un composé acide peut d'ailleurs être accusée par une effervescence d'acide carbonique, à laquelle l'acide produit donne lieu en agissant sur le carbonate alcalin : c'est ce qui se produit, par exemple, avec les acides titanique, molybdique, tungstique, silicique, etc.

508. La matière essayée peut n'éprouver de la part du carbonate de soude aucune action, ni au feu réducteur, ni au feu oxydant. Or, comme le carbonate est facile à fondre et qu'il mouille parfaitement le charbon dans lequel il s'infiltre, il arrive qu'au bout de quelque temps de chauffe, si la matière n'a éprouvé aucune altération, on la retrouve seule et intacte, tout le carbonate de soude ayant disparu par infiltration : tel est le cas qui se présente avec les oxydes terreux, l'alumine, la zircone, la thorine, l'yttria, etc.

VI. — Essai au sel de phosphore (métaphosphate de soude).

509. On peut encore obtenir des indications précises sur la nature des corps, et surtout des oxydes, en les dissolvant dans des matières vitreuses capables de se colorer différemment sous leur influence. Les matières susceptibles de former un verre d'emploi facile sont : le borax fondu et le sel de phosphore qui par la calcination donnera du métaphosphate de soude.

On mélange ce sel pulvérisé avec un peu de la matière à essayer, et l'on peut chauffer sur le charbon; mais il est préférable de se servir d'une boucle de fil de platine avec laquelle on soutient le mélange dans la flamme, car, en opérant ainsi, on observe bien plus facilement l'aspect et la couleur des perles formées. En outre, on doit soumettre la matière successivement à l'action de la flamme oxydante et à celle du feu réducteur, car le plus souvent les deux feux produisent des phénomènes tout différents. Le feu oxydant transforme les degrés inférieurs d'oxydation en degrés plus élevés; le feu réducteur produit l'effet inverse, et quand on la sort de ce feu, la perle doit être très rapidement refroidie, pour éviter toute oxydation superficielle par l'air; on y arrive en injectant sur elle le courant d'air froid qui sort du chalumeau. Au lieu d'opérer la réduction par l'action prolongée du feu réducteur, on arrive souvent plus vite au même résultat en ajoutant une parcelle d'étain dans la perle fondue et continuant de chauffer un instant. Du reste, pour les réductions, il est préférable d'opérer sur le charbon.

Il va sans dire que les matières qui ne se modifient ni au feu réducteur, ni au feu oxydant, donnent les mêmes résultats dans les deux flammes.

510. Il est parfois très difficile de reconnaître tout de suite la couleur d'une perle colorée par un oxyde, car cette couleur dépend souvent de la plus ou moins grande quantité de matière dissoute et de la température de la perle, qui, chaude, présente fréquemment une couleur très différente de celle qu'elle offre une fois refroidie. De plus, quelques couleurs, comme celle que donne l'oxyde de cobalt, paraissent aux lumières artificielles tout autres que ce qu'elles sont au grand jour.

511. Le sel de phosphore peut donner, *au feu oxydant*, des perles incolores et transparentes, comme avec la chaux, l'alumine, l'oxyde de zinc, etc. Mais si la proportion de ces bases que l'on a ajoutée, est un peu forte, la perle refroidie est opaque et d'un blanc d'émail.

Les perles colorées peuvent être vertes (sesquioxyde de chrome, oxyde de cuivre); jaunes (oxydes d'argent et de bismuth); rouges

(oxyde de nickel, sesquioxyde de fer); bleues (oxyde de cobalt); violettes (protoxyde de manganèse).

Au feu réducteur on peut obtenir des perles incolores (oxydes de zinc, de cadmium, chaux, etc.); vertes (oxydes de fer et de chrome); rouges (oxyde de nickel); brun-rouge (oxyde de cuivre); bleues (oxyde de cobalt, acide tungstique); violettes (acide titanique); grises (oxydes de plomb, d'argent, de bismuth, etc.), elles contiennent, dans ce dernier cas, un métal réduit.

Lorsqu'on forme une perle, il ne faut jamais y introduire qu'une très petite quantité de matière colorante, car s'il y en a trop, la couleur est tellement foncée qu'on ne peut la reconnaître; la perle paraît presque noire.

VII. — Essai au borax.

512. Ces essais se font absolument de la même manière que ceux au sel de phosphore; mais ici il n'est pas facile d'opérer sur le charbon, parce que le borax fondu commence par s'y étaler, et ce n'est qu'après une fusion prolongée qu'on arrive à le réunir en une perle contenant la matière à analyser. Comme avec le sel de phosphore, on observera des couleurs différentes suivant que l'on opérera dans le feu oxydant, ou dans le feu réducteur. Certaines substances dissoutes dans le borax, même en grande quantité, ont la propriété de former des perles qui, même après refroidissement, sont limpides; mais si l'on soumet ces perles à une insufflation intermittente, au moyen du feu oxydant, elles deviennent opaques et présentent l'aspect de l'émail, pour redevenir claires si l'on prolonge l'action du dard du chalumeau. Cette propriété, qui est caractéristique pour certaines substances, ne se manifeste presque jamais avec le sel de phosphore.

513. Au feu oxydant, le borax peut donner des perles incolores (chaux, alumine, zircone, silice, etc.); vertes (sesquioxyde de chrome, oxyde de cuivre); jaunes (oxydes d'uranium, de plomb); rouges (sesquioxyde de fer, oxyde de nickel); bleues (oxyde de cobalt); violettes (protoxydes de fer et de manganèse).

Au feu réducteur, on obtient également des perles incolores (chaux, alumine, silice, etc.); vertes (oxyde de cuivre); violettes (acide titanique); grises, par suite de la présence d'un métal réduit (oxydes de nickel, de bismuth, d'argent, d'antimoine, etc.).

VIII. — Essais a l'aide de quelques réactifs spéciaux.

514. Les perles incolores ne nous apprennent rien sur la nature des corps qu'elles tiennent en dissolution; dans ce cas, on peut avoir recours à quelques réactions toutes particulières. Ainsi l'*azotate de cobalt* calciné avec de l'alumine donnera une coloration bleue, elle sera rouge pâle ou rose avec la magnésie; mais ce n'est qu'après refroidissement complet qu'on peut bien juger de la couleur.

Le *spath fluor* servira à reconnaître les sulfates de chaux, de baryte et de strontiane, qui donnent seuls des composés doubles fusibles, quand on les mêle avec lui en quantités égales, et qu'on chauffe le mélange au chalumeau sur le charbon; on obtient une perle incolore et limpide qui devient blanc d'émail par le refroidissement : cette réaction est caractéristique de ces trois sulfates, et réciproquement l'un d'eux pourra servir de réactif particulier du spath fluor, et aussi des fluorures plus rares de strontium et de baryum.

IX. — Essai au barreau aimanté.

515. Quand on a réduit sur le charbon, avec le mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium, des oxydes peu fusibles, puis qu'on a séparé par lévigation la poudre métallique du charbon, on doit essayer si cette poudre métallique est attirable à l'aimant, c'est un bon caractère du fer, du nickel et du cobalt. En outre, plusieurs silicates, après fusion au chalumeau sont devenus magnétiques et attirables à l'aimant : tels sont les micas ferro-magnésiens, les grenats à bases de chaux et de sesquioxyde de fer, les amphiboles et les pyroxènes noirs. Cette pro-

priété est caractéristique pour ces silicates qui le doivent au fer qu'ils renferment; elle doit toujours être recherchée.

Telles sont les opérations principales qu'il faudra faire subir aux substances dont on recherche la nature par voie sèche; si la matière soumise à l'examen est simple, on pourra suivre une marche systématique qui permettra d'en reconnaître facilement la nature, et que nous allons exposer maintenant.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE LA NATURE DE LA BASE D'UN SEL

I. — Traitement avec le carbonate de soude, et le cyanure de potassium.

On fait un mélange intime de la matière à essayer avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium, puis on chauffe sur le charbon au feu réducteur.

1° *Il se forme des globules métalliques.*

516. Cela se produira quand la base du sel sera l'oxyde d'un métal, réductible dans les conditions de l'expérience, et fusible dans les mêmes conditions. On devra maintenir avec soin le globule fondu dans le feu réducteur, car il pourrait repasser à l'état d'oxyde et masquer la réaction. C'est ce qui arrivera, par exemple, avec l'antimoine, si l'on ne prend pas les précautions nécessaires pour que le globule d'antimoine réduit reste à l'état métallique.

517. Une fois que l'on a constaté l'existence de globules métalliques, on les soumet à l'action de la flamme oxydante.

A. S'ils ne disparaissent pas, ils sont formés d'un métal inoxydable; les globules d'argent seront blancs, ceux d'or seront jaunes, on ne pourra donc pas les confondre.

B. Le métal se combinant à l'oxygène, sous l'action du feu oxy-

dant, les globules peuvent disparaître sans donner ni enduit, ni auréole sur le charbon. On est alors en présence d'un métal fixe, dont l'oxyde est également fixe et infusible; le cuivre et l'étain sont seuls dans ce cas, mais tandis que le cuivre réduit se rassemble en globules rouges, l'étain donne des globules blancs qui fondent avec une extrême facilité.

C. Le métal en s'oxydant peut donner à la surface du charbon un enduit d'oxyde ou une auréole, on a affaire alors à l'un des métaux suivants : antimoine, plomb, bismuth et thallium.

a. L'auréole est blanche et extrêmement volatile; le dard du chalumeau projeté sur elle laisse apparaître la teinte noire du charbon; le globule métallique s'oxydait avec une facilité excessive : le métal est de l'antimoine.

b. L'auréole est fixe, colorée en jaune à chaud comme à froid : si le globule métallique est malléable, et colore la flamme en bleu pâle, c'est du plomb; s'il est malléable et colore la flamme en vert, c'est du thallium; s'il est cassant, c'est du bismuth.

2° *Il ne se forme pas de globules métalliques.*

Examinons maintenant le cas où la matière chauffée au feu réducteur avec le mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium n'a pas donné de globules métalliques; nous considérerons alors deux cas, selon qu'il se dégage ou non des vapeurs se déposant en auréole sur le charbon.

518. A. La formation d'une auréole étant constatée, on la chauffe avec le dard du chalumeau. Si elle se volatilise facilement sans fondre, elle est formée d'acide antimonieux; si elle fond d'abord en gouttelettes incolores pour se volatiliser à une température plus élevée, elle est due à l'acide tellureux. Si l'auréole n'est pas volatile, on a recours à sa couleur : jaune à chaud, blanche à froid, elle indique l'oxyde de zinc; jaune rougeâtre à chaud, jaune foncé à froid, elle est formée d'oxyde de cadmium.

519. B. Quand il ne se forme pas d'auréole, on chauffe fortement

la matière au feu réducteur, on gratte la partie supérieure du charbon, et on l'écrase dans le mortier d'agate, puis on lave la poussière pour y rechercher des paillettes métalliques.

a. S'il y a des paillettes métalliques blanches, inoxydables au feu oxydant, le métal est du platine ou l'un de ses congénères.

Si les paillettes sont grises et attirables à l'aimant, on les chauffe avec du borax au feu oxydant. Une perle, rouge à chaud, jaune à froid, indique la présence du fer; une perle grise indique le nickel. Si les paillettes ne sont pas attirables à l'aimant et donnent une perle bleue, elles sont dues au cobalt; si la perle n'est pas bleu foncé, elles sont dues au molybdène ou au tungstène.

b. Lorsque, après lévigation, on ne trouve dans le mortier d'agate aucune paillette métallique, on chauffe la matière primitive au fond d'un tube avec du carbonate de soude sec. S'il se sublime un anneau gris que le frottement rassemble en globules, le métal est du mercure; s'il n'y a pas d'anneau gris et qu'il se dégage des vapeurs alcalines, on est en présence d'un sel ammoniacal.

II. — Traitement avec le sel de phosphore.

Lorsque tous les caractères précédents manquent, que l'on n'a obtenu ni globules métalliques, ni auréoles, ni paillettes, ni sublimé, on a recours au borax et au sel de phosphore, qui donneront avec la substance des perles dont la couleur pourra nous éclairer.

520. A. *Perles colorées*. — Une perle jaune au feu oxydant, verte au feu réducteur, ne peut être due qu'à l'uranium. Une perle jaune à chaud, incolore à froid, rougeâtre au feu réducteur dans le sel de phosphore, est due au titane. Une perle jaune à chaud et à froid appartient au cérium; le chrome donne une perle d'un beau vert à froid, rouge foncé ou jaune à chaud, et ne changeant pas de nuance dans le feu réducteur. Une perle jaune pâle au feu oxydant, devenant par l'action de la flamme réductrice brune à chaud, verte à froid, signale le vanadium.

Enfin, une perle violette au feu oxydant appartient au manganèse.

521. B. *Perles incolores.* — Si les perles données par le borax et le sel de phosphore sont incolores et transparentes, on chauffe la matière avec un peu de nitrate de cobalt sur le charbon : une coloration bleue après refroidissement appartient à l'alumine. Une coloration rouge, qui se produit lentement, et qui passe au rose incarnat par refroidissement, caractérise la magnésie; une coloration gris obscur ou noire, appartient aux bases rares : glycine, zircone, yttria, thorine. On ne peut songer à les distinguer entre elles avec le seul secours du chalumeau.

522. Enfin, quand le nitrate de cobalt ne donne aucune coloration on a recours, en dernière analyse, à la teinte que la substance examinée communique à la flamme. Le strontium la colore en rouge vif, le calcium en jaune rougeâtre, le baryum en vert tirant sur le jaune, le sodium en jaune vif, le potassium et le rubidium en violet, le lithium en rouge carmin, le cæsium en bleu; mais les quatre dernières réactions sont complètement masquées par la présence d'un peu de soude, de telle sorte que si l'on suppose la présence d'un de ces corps on devra avoir recours à l'analyse par voie humide ou à l'examen au spectroscope. Du reste, quand l'une des réactions qui précèdent a fait soupçonner dans la matière analysée la présence d'un corps quelconque, on devra toujours, pour contrôler et appuyer ce résultat, essayer d'obtenir avec le chalumeau toutes les réactions caractéristiques du corps dont on soupçonne la présence.

523. La méthode de recherche de la base d'un sel peut se résumer comme il suit :

DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL.

On chauffe la matière au feu réducteur, avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium. On a :

- Des globules métalliques. On les chauffe au feu oxydant.
  - Ils ne disparaissent pas et sont :
    - Jaunes . . . . . OR.
    - Blancs . . . . . ARGENT.
  - Ils disparaissent
    - Sans donner ni enduit ni auréole. Le métal réduit donne des globules
      - Rouges . . . . . CUIVRE.
      - Blancs . . . . . ÉTAIN.
    - En donnant une auréole
      - Volatile et blanche. . . . . ANTIMOINE.
      - Fixe et jaune.
        - Le globule est cassant. . . . . BISMUTH.
        - Le globule est malléable, il colore la flamme en
          - Bleu pâle . . . . PLOMB.
          - Vert . . . . . THALLIUM.
- Pas de globules métalliques. Il se dépose sur le charbon :
  - Une auréole. Sous le dard du chalumeau elle est :
    - Volatile.
      - Elle se volatilise facilement sans fondre . . . . . ANTIMOINE.
      - Elle fond d'abord et se vaporise ensuite. . . . . TELLURE.
    - Non volatile.
      - Jaune à chaud, blanche à froid . . . . . ZINC.
      - Jaune rouge à chaud, jaune foncé à froid. . . . . CADMIUM.
  - Pas d'auréole. La matière chauffée au feu réducteur, puis broyée au mortier d'agate, donne :
    - Des paillettes métalliques
      - Blanches.
        - Inoxydables . . . . . PLATINE.
      - Grises.
        - Attirables à l'aimant.
          - Perle rouge à chaud, jaune à froid. . . FER.
          - Perle grise . . . . . NICKEL.
        - Non attirables à l'aimant.
          - Perle bleu foncé. . . . . COBALT.
          - Perle colorée, mais non en bleu foncé . TUNGSTÈNE. MOLYBDÈNE.
    - Pas de paillettes.

— A. —

Examen de la matière A.

- La matière, après lévigation, ne donne pas de paillettes métalliques; on la chauffe avec du carbonate de soude sec, et l'on a
  - Un produit volatil
    - Formé de vapeurs métalliques qui se condensent en un anneau. . . . . **MERCURE.**
    - Formé de vapeurs alcalines. . . . . **AMMONIUM.**
  - Pas de produit volatil. On forme des perles avec le borax ou le sel de phosphore; l'on a une perle :
    - Colorée en
      - Jaune au F. O.; verte au F. R. . . . . **URANIUM.**
      - Jaune à chaud; incolore à froid. . . . **TITANE.**
      - Rouge ou jaune à chaud; verte à froid; ne changeant pas au F. R. . . . . **CHROME.**
      - Jaune à chaud et à froid . . . . . **CÉRIUM.**
      - Violette au F. O. . . . . **MANGANÈSE.**
      - Jaune clair au F. O.; au F. R., verte à chaud, brune à froid. . . . . **VANADIUM.**
    - Incolore. On chauffe la matière sur le charbon avec du nitrate de cobalt; on a :
      - Une coloration
        - Bleue. . . . . **MAGNÉSIUM.**
        - Rose. . . . . **ALUMINIUM.**
        - Gris obscur ou noire. . . .
          - **GLYCINIUM.**
          - **ZIRCONIUM.**
          - **YTTRIUM.**
          - **THORIUM.**
      - Pas de coloration. La matière colore la flamme en :
        - Rouge vif. . . . . **STRONTIUM.**
        - Jaune rougeâtre . . . . **CALCIUM.**
        - Vert jaunâtre . . . . . **BARYUM.**
        - Jaune vif . . . . . **SODIUM.**
        - Rouge carmin. . . . . **LITHIUM.**
        - Bleu. . . . . **CÆSIUM.**
        - Violet. . . . . .
          - **RUBIDIUM.**
          - **POTASSIUM.**

CHAPITRE V

DÉTERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL

I. — Traitement au carbonate de soude.

La matière que l'on essaye est pulvérisée, puis traitée sur le charbon au feu réducteur de manière à la désoxyder; on la chauffe ensuite au feu oxydant pour l'oxyder de nouveau, pendant cette opération il se développe souvent une odeur particulière.

1° *Odeur alliacée.*

524. On est en présence d'une combinaison arsenicale, qui peut être un arséniure, un arsénio-sulfure, un arséniate ou un arsénite. Pour distinguer ces différents composés, on chauffe la substance au feu réducteur avec du carbonate de soude, de manière à obtenir une scorie, que l'on essaye en la mettant en contact avec un papier humide et imprégné d'acétate de plomb; si ce papier noircit, la scorie est sulfureuse, et la matière est un arsénio-sulfure; si la scorie est simplement arsénieuse, on est en présence de l'un des trois autres corps. Les arséniures possédant l'éclat métallique se distingueront par leur aspect des sels formés par les acides arsénieux et arsénique.

2° *Il se dégage une odeur d'acide sulfureux.*

525. Si la scorie que l'on obtient avec le carbonate de soude sur le charbon est sulfureuse, la matière est un sel contenant un acide du soufre. Les sulfures naturels se distingueront des autres composés sulfurés, en ce que presque tous présentent l'éclat métallique. Une odeur de raifort pourri serait l'indice que la substance renferme des composés séléniés.

II. — Essais avec le charbon incandescent et les fondants vitreux.

Si la substance chauffée comme il a été dit ne répand aucune odeur, on la met en contact avec un charbon incandescent; il y a ou il n'y a pas de déflagration.

1° *Il y a déflagration.*

526. Si la matière déflagre, ce ne peut être qu'un des sels suivants : azotates, chlorates, bromates, iodates. On recueille le résidu de la déflagration, on le mélange avec de l'oxyde de cuivre et on le chauffe avec du sel de phosphore.

a. La flamme ne se colore pas, la matière était un azotate.

b. Elle se colore en bleu ou en vert plus ou moins purs; alors on chauffe la matière dans un tube fermé avec du bisulfate de potasse : s'il se dégage des fumées acides et incolores, le résidu était un chlorure et le sel primitif un chlorate; si les vapeurs sont jaune rouge, le sel était un bromate. Les iodates sont accusés par la production de vapeurs violettes.

Il faut remarquer que ces vapeurs peuvent ne pas se produire sous l'influence du bisulfate de potasse quand on a affaire à des chlorures ou à des bromures peu ou point attaquables par l'acide sulfurique, tels que ceux de mercure, de plomb, etc.; or, en général, pour que le sel soit attaqué par l'acide sulfurique, il faut qu'il contienne un métal dont l'oxyde est une base énergique. Il y a donc avantage à traiter ces sels d'abord par le carbonate de soude, qui les transforme en sels alcalins facilement décomposables par l'acide sulfurique, car on n'a plus alors à craindre d'erreur dans l'emploi du bisulfate de potasse. L'oxyde de cuivre est utile en ce qu'il tend à former des chlorure, bromure, iodure de cuivre qui colorent facilement la flamme, tandis que d'autres sels le feraient moins nettement.

2° *Il n'y a pas de déflagration.*

Quand la matière ne déflagre pas sur le charbon, on la chauffe avec un mélange de sel de phosphore et d'oxyde de cuivre, et l'on observe la coloration que prend le dard de la flamme.

527. A. Il se colore en bleu pourpre ou en vert; on chauffe alors comme précédemment dans un tube bouché le mélange de matière primitive et de bisulfate de potasse.

Si les vapeurs qui se produisent dépolissent le verre, on est en présence d'un fluorure.

Si le verre n'est pas attaqué, on ajoute au mélange un peu de bioxyde de manganèse pour faciliter la décomposition des hydracides qui pourront se dégager, puis on chauffe de nouveau : des vapeurs violettes avec dépôt noir d'iode dans le tube caractérisent les iodures; des vapeurs rouge orangé de brome décèlent les bromures; enfin un dégagement de chlore indique un chlorure, et dans ce cas, la flamme prend au contact du mélange de matière, de sel de phosphore, et d'oxyde de cuivre, une coloration bleu pourpre parfaitement déterminée.

Il sera bon, comme on l'a déjà dit, de calciner d'abord la matière primitive avec du carbonate de soude, pour la transformer en sels alcalins, avant de chauffer dans le tube bouché avec le bisulfate de potasse.

528. B. Lorsque la substance mélangée avec le sel de phosphore et l'oxyde de cuivre ne colore pas la flamme du chalumeau, on en traite une petite quantité dans un tube fermé par de l'acide chlorhydrique, et l'on chauffe : une effervescence indique immédiatement la présence d'un carbonate, un dépôt gélatineux celle d'un silicate.

S'il ne se produit ni effervescence, ni dépôt de silice en gelée, le sel ne peut être qu'un borate ou un phosphate. Pour savoir auquel des deux on a affaire, on traite par un mélange de bisulfate de potasse et de fluorure de calcium; un borate colorera la flamme

en vert dans ces circonstances; on s'assurera de la présence de l'acide borique en traitant la matière primitive par du carbonate de soude, puis le résidu de la calcination par de l'acide sulfurique et de l'alcool dont la flamme se colore en vert.

Si la substance analysée ne présente pas ce caractère, on la fond en une perle avec de l'acide borique qui déplacera, au moins en partie, l'acide phosphorique des phosphates, et l'on plonge dans la perle un fil de fer. On chauffe alors fortement au feu réducteur: l'acide phosphorique réduit donne du phosphore qui s'unit au fer, et le phosphure de fer très fusible qui en résulte se rassemble en un globule cassant après qu'il est refroidi. Cette réaction est d'ailleurs très délicate à réussir.

529. Lorsque, à l'aide de cette méthode, on sera arrivé à soupçonner dans le sel la présence d'un acide déterminé, on cherchera à constater qu'il présente bien tous les caractères de cet acide. La marche à suivre est résumée dans le tableau suivant :

DÉTERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL.

- On chauffe la matière d'abord au feu réducteur, puis au feu oxydant. On a :
  - Une odeur
    - Alliacée . . . . . ARSÉNIURES. SELS ARSENICAUX.
    - D'acide sulfureux. . . . . SULFURES SELS SULFURÉS.
    - De raifort pourri . . . . . SÉLÉNIURES. SELS SÉLÉNIÉS.
  - Pas d'odeur. La matière projetée sur un charbon ardent produit :
    - Pas de déflagration. On mélange la matière primitive avec du sel de phosphore et de l'oxyde de cuivre, puis on chauffe. Le dard de la flamme
      - Ne se colore pas. On traite la matière par de l'acide chlorhydrique. On a :
        - Pas d'effervescence.
          - Pas de dépôt de silice. On essaye les réactions spéciales des acides
            - Phosphorique. . . . . PHOSPHATES.
            - Borique . . . . . BORATES.
          - Un dépôt gélatineux de silice. . . . . SILICATES.
        - L'effervescence. . . . . CARBONATES.
      - Se colore en bleu ou en vert. On chauffe avec du bisulfate de potasse, on a un dégagement de vapeur
        - Ne corrodant pas le verre. On ajoute du MnO^2 et on chauffe. On a des vapeurs
          - Violettes . . . . . IODURES.
          - Jaunes . . . . . BROMURES.
          - Vertes . . . . . CHLORURES.
        - Corrodant le verre. . . . . FLUORURES.
    - Une déflagration. Le résidu mélangé de sel de phosphore et d'oxyde de cuivre donne à la flamme :
      - Une coloration. La matière chauffée avec du bisulfate de potasse donne des vapeurs
        - Violettes . . . . . IODATES.
        - Jaunes. . . . . BROMATES.
        - Incolores et acides . . . . . CHLORATES.
      - Pas de coloration. La matière primitive chauffée avec le bisulfate dégage des vapeurs rutilantes . . . AZOTATES.

CHAPITRE VI

RÉACTIONS PRINCIPALES QUI, A LA VOIE SÈCHE, CARACTÉRISENT LES DIVERS CORPS

I. — Caractères principaux des métaux et des bases.

530. **Or.** — Donne un globule jaune inoxydable; soluble seulement dans l'eau régale.

531. **Argent.** — Métal facilement réductible en un globule blanc, inoxydable, surtout quand on opère avec le carbonate de soude. — Avec le borax les composés d'argent donnent une perle laiteuse; au feu réducteur l'oxyde est réduit. — Avec le sel de phosphore, perle jaunâtre.

532. **Cuivre.** — Les sels de cuivre donnent au feu réducteur un globule rouge facilement oxydable; l'oxyde forme une perle noire qui s'étend sur le charbon. — Avec le borax au feu oxydant, perle verte à chaud, bleue à froid si elle ne contient que peu de cuivre; bleu foncé et presque opaque à chaud, transparente et bleu verdâtre à froid si elle en contient davantage. Au feu réducteur, perle brun rouge et opaque. S'il n'y a que peu de cuivre, perle incolore à chaud, brun rouge et opaque une fois refroidie. — Avec le sel de phosphore, au feu d'oxydation, perle verte à chaud, bleue à froid; à la flamme réductrice, perle brun rouge opaque à chaud, rouge rubis et transparente après refroidissement. — Avec le carbonate de soude sur le fil de platine, perle vert clair qui devient opaque par le refroidissement.

533. **Étain.** — Facilement réductible avec le carbonate de soude en un grain blanc qui s'aplatit aisément sous le marteau. Les sels de protoxyde donnent avec les fondants des perles incolores et transparentes. Au feu oxydant il se produit souvent un

enduit blanc fixe de bioxyde d'étain. Le bioxyde d'étain chauffé avec le nitrate de cobalt se colore en bleu verdâtre.

534. **Antimoine.** — L'*acide antimonieux* et ses combinaisons, chauffés sur le charbon avec du carbonate de soude, donnent un globule blanc qui s'oxyde facilement en produisant d'épaisses fumées blanches; celles-ci recouvrent le charbon d'un enduit blanc, formé d'un anneau de cristaux d'acide antimonieux, anneau très facilement volatil. Dans le tube ouvert le globule d'antimoine s'oxyde lentement en donnant un sublimé blanc d'acide antimonieux volatil. — Avec le borax et le sel de phosphore, perles transparentes au feu oxydant; au feu réducteur, perle d'abord troublée par de l'antimoine métallique, redevenant claire si on prolonge l'action de la flamme.

L'*acide antimonique* reste blanc et fixe au feu oxydant. — Au feu réducteur, sur le charbon, il répand une vive lumière et donne une auréole blanche, mais il ne se réduit que si l'on ajoute du carbonate de soude. — Avec les fondants il se comporte comme l'acide antimonieux. — Chauffé avec le nitrate de cobalt il donne une coloration foncée, vert sale.

535. **Bismuth.** — Mélangés avec le carbonate de soude et chauffés au feu réducteur, les sels de bismuth donnent facilement un globule métallique cassant et éclatant sous le marteau. — Le charbon se recouvre d'un enduit jaune orangé foncé à chaud, jaune citron à froid, blanc bleuâtre quand il est en couches minces. Au feu réducteur il disparaît sans colorer la flamme. — Avec le borax, perle jaune à chaud, incolore à froid s'il y a peu de matière; jaune rouge à chaud, opaline à froid s'il y en a beaucoup. Au feu réducteur la perle devient d'abord grise et trouble, puis redevient claire quand tout l'oxyde est réduit. — Avec le sel de phosphore, perle claire et incolore avec peu de matière; jaune à chaud, incolore à froid s'il y en a davantage; perle blanc d'émail si l'oxyde est en grande quantité. Au feu réducteur, surtout avec de l'étain, la perle incolore et claire à chaud, devient gris noirâtre et opaque quand elle est refroidie.

536. **Plomb.** — Sels très facilement réduits avec le carbonate de soude et la flamme réductrice, en donnant des grains blancs qui s'aplatissent sous le marteau. — Le charbon se recouvre d'un enduit jaune-citron foncé à chaud, jaune de soufre à froid, blanc bleuâtre s'il est en couche mince. Chauffé au feu oxydant, cet enduit se déplace sans changer d'aspect. — Au feu réducteur il se volatilise en colorant la flamme en bleu d'azur, ce qui le distingue de l'oxyde de bismuth. — Avec le borax, dans le feu oxydant, perle jaune clair à chaud, incolore à froid, opaque s'il y a une grande quantité de substance. Au feu réducteur le plomb est réduit à l'état métallique, et sur le charbon la perle est grise et trouble. — Les réactions sont les mêmes avec le sel de phosphore. — Avec le carbonate de soude sur le fil de platine, perle claire, qui devient jaune et opaque après refroidissement.

537. **Tellure.** — L'acide tellureux est facilement réduit sur le charbon à la flamme réductrice en un globule très oxydable et qui donne sur le charbon un dépôt blanc d'acide tellureux; celui-ci à la flamme réductrice disparaît avec une lueur verdâtre. — Avec les fondants, perle claire et incolore qui, sur le charbon, devient grise et opaque à cause du métal réduit. — Avec le carbonate de soude sur le fil de platine, perle claire, incolore à chaud, blanche après son refroidissement. Le dépôt d'acide tellureux fond avant de se volatiliser. — Les tellurates et les tellurites sont réduits sur le charbon à l'état de tellurures, qui donnent du tellure avec le cyanure de potassium.

538. **Zinc.** — Chauffés avec de la soude à la flamme réductrice, les sele de zinc donnent sur le charbon un dépôt d'oxyde, jaunâtre à chaud, blanc à froid. Cet oxyde est complètement fixe au feu oxydant. Au feu réducteur il disparaît et l'on voit se former plus loin un dépôt blanc: l'oxyde s'est transformé par la réduction en vapeurs de zinc métallique qui se sont de nouveau oxydées et sont allées se déposer plus loin. — Avec le borax et peu d'oxyde de zinc, au feu oxydant, perle faiblement jaune à chaud, incolore à froid; avec beaucoup d'oxyde, perle incolore à chaud, opaline

comme l'émail à froid. — Les réactions sont les mêmes avec le sel de phosphore. — Avec le nitrate de cobalt, à la flamme oxydante, coloration verte.

539. **Cadmium.** — Les sels de cadmium, chauffés avec le carbonate de soude sur le charbon à la flamme réductrice, donnent un dépôt brun jaunâtre d'oxyde qui, chauffé au feu oxydant sur une lame de platine, ne se modifie pas ; au feu réducteur sur le charbon il disparaît et donne plus loin une auréole brune. — Avec le borax et peu de matière, au feu oxydant, perle transparente et jaunâtre à chaud, incolore à froid, blanc d'émail s'il y a beaucoup d'oxyde. La perle, chauffée au feu réducteur sur le charbon, laisse échapper le métal qui s'oxyde plus loin et se dépose sur le charbon en un enduit brun. — Avec le sel de phosphore les réactions sont analogues.

540. **Platine.** — Globule métallique très difficile à fondre, inattaquable au feu oxydant, soluble dans l'eau régale.

541. **Fer.** — Au feu oxydant avec le borax, perle jaune à chaud, incolore à froid s'il y a peu de matière ; rouge à chaud, jaune à froid s'il y en a davantage ; rouge foncé à chaud, jaune foncé à froid s'il y en a encore plus. Au feu réducteur, perle verte. — Avec le sel de phosphore et le feu oxydant, perle jaune rouge à chaud, qui en refroidissant devient verte, puis incolore. S'il y a plus de matière, perle brun rouge sale à chaud, brunâtre à froid ; les couleurs disparaissent par le refroidissement bien plus vite qu'avec le borax. Au feu réducteur la perle se modifie peu, elle est rouge à chaud, moins foncée à froid. — Fondus avec le carbonate de soude sur le charbon, les sels de fer donnent par lévigation une poudre métallique magnétique.

542. **Nickel.** — Avec le borax au feu oxydant, perle rougeâtre qui par le refroidissement devient incolore ; au feu réducteur, perle grise colorée par du métal divisé ; en continuant l'action du chalumeau le métal s'agrège, mais sans se réunir en un bouton, et

la perle devient incolore ; cette coloration grise ne se produit pas avec le sel de phosphore. — Les sels de nickel sont réduits par le carbonate de soude sur le charbon en une poudre métallique blanche et magnétique.

543. **Cobalt.** — Avec les fondants, perle bleu foncé qui paraît noire si la quantité de sel n'est pas très faible. Ces perles d'un beau bleu à la lumière du jour, sont violet sale à la lumière artificielle ; elles sont transparentes. — Avec le carbonate de soude et le charbon à la flamme réductrice, poudre grise magnétique de cobalt métallique.

544. **Tungstène.** — L'acide tungstique n'est pas modifié au feu oxydant, il noircit au feu réducteur. — Avec le borax au feu oxydant, perle limpide incolore, devenant laiteuse si l'on ajoute beaucoup d'acide. Au feu réducteur, s'il y a peu d'acide, la perle n'est pas modifiée ; s'il y en a beaucoup, elle devient jaune à chaud, brun jaunâtre à froid. — Avec le sel de phosphore à la flamme oxydante, perle incolore devenant jaune pour beaucoup de matière ; au feu réducteur, perle bleu pur caractéristique. — Avec le carbonate de soude sur le fil de platine, perle jaune foncé à chaud, opaque et cristalline à froid ; sur le charbon au feu réducteur, poudre métallique de tungstène qu'on sépare par lévigation.

545. **Molybdène.** — L'acide molybdique sur le charbon au feu oxydant devient brun, s'étend, puis se volatilise et donne plus loin un enduit jaunâtre cristallin qui devient blanc par refroidissement. Ce dépôt, chassé par la chaleur, laisse une couche mince non volatile d'oxyde de molybdène rouge de cuivre et doué de l'éclat métallique. Au feu réducteur avec le charbon, on obtient une poudre grise de molybdène qu'on sépare par lévigation. — Avec le borax, perle jaune à chaud, incolore à froid s'il n'y a que peu d'oxyde, rouge foncé à chaud, gris bleuâtre émaillée à froid s'il y en a davantage ; au feu réducteur, perle brune et tout à fait opaque s'il y a beaucoup d'acide, et si l'on chauffe beaucoup il se sépare des flocons brun noirâtre d'oxyde de molybdène qui nagent dans une

perle jaunâtre. — Avec le sel de phosphore au feu oxydant, perle transparente, verdâtre à chaud, incolore à froid ; au feu réducteur, perle vert noirâtre foncé, devenant verte et transparente par refroidissement. — Avec le carbonate de soude, effervescence et perle claire qui devient laiteuse par le refroidissement.

546. **Titane.** — Avec le sel de phosphore les combinaisons de l'acide titanique donnent au feu réducteur une perle jaunâtre à chaud, mais qui à froid est d'un bleu violet caractéristique ; elle est presque opaque après refroidissement s'il y a beaucoup d'acide titanique. — Avec le borax au feu oxydant, perle incolore ; au feu réducteur, perle jaune qui ne devient violette après refroidissement que par une longue insufflation. — Avec le carbonate de soude sur le charbon, effervescence et formation d'une perle jaune à chaud, blanc grisâtre et opaque à froid. — L'acide titanique n'est pas réduit par le charbon ; avec le nitrate de cobalt il donne une coloration jaune verdâtre.

547. **Mercure.** — Ses composés, chauffés avec une substance basique dans un tube fermé, donnent un sublimé gris de mercure facile à rassembler en globules avec un fil de métal ou de verre ; il faut employer des matières bien sèches, car la présence de la vapeur d'eau empêcherait la réunion des vapeurs en anneau et ferait briser le tube.

548. **Uranium.** — Avec le sel de phosphore au feu oxydant, perle jaune à chaud, jaune verdâtre à froid ; au feu réducteur, perle verte à chaud et à froid. — Avec le borax au feu oxydant, perle jaune ; au feu réducteur, perle verte. — Avec le carbonate de soude sur le charbon, l'oxyde d'uranium n'est ni dissous ni réduit, ce qui le distingue essentiellement de l'oxyde de fer.

549. **Cérium.** — Dans les fondants au feu d'oxydation, perle rouge dont la couleur s'affaiblit et souvent disparaît par le refroidissement ; au feu réducteur, perle incolore. Il faudra, pour distinguer ses composés, avoir recours aux réactions de la voie humide.

550. **Chrome.** — Le sesquioxyde de chrome n'est pas modifié par la flamme du chalumeau, il se dissout difficilement dans le borax. Au feu oxydant, perle jaune à chaud s'il y a peu d'oxyde, rouge foncé s'il y en a beaucoup, et devenant jaune verdâtre par le refroidissement; au feu réducteur, perle d'un beau vert émeraude, plus beau et plus pur après refroidissement. — Avec le carbonate de soude sur le fil de platine, perle de chromate jaune brun à chaud, jaune et opaque à froid. — Le sesquioxyde de chrome chauffé sur le charbon au feu réducteur avec du carbonate de soude n'est pas réduit.

551. **Vanadium.** — L'acide vanadique fond sur le charbon et se réduit en partie en donnant une matière qui a l'aspect du graphite et qui est de l'oxyde de vanadium. — Avec les fondants au feu oxydant, perle incolore s'il n'y a que peu d'acide, jaune s'il y en a beaucoup; au feu réducteur, perle verte paraissant brunâtre tant qu'elle est chaude. — Avec le carbonate de soude sur le charbon, l'acide vanadique fond et s'infiltre dans le charbon, mais n'est pas ramené à l'état métallique.

552. **Manganèse.** — Avec les fondants et sur le charbon, ou le fil de platine, perle d'un rouge améthyste qui disparaît à la flamme réductrice pour reparaître au feu oxydant; la couleur est bien plus intense avec le borax qu'avec le sel de phosphore, elle peut même paraître noire si la quantité d'oxyde de manganèse est un peu forte; la perle incolore au feu réducteur se forme plus facilement avec le sel de phosphore qu'avec le borax. — La matière que l'on essaye, mélangée avec deux ou trois fois son poids de carbonate de soude et chauffée au feu oxydant, donne une masse verte de manganate de soude, ou bien une masse bleu verdâtre s'il n'y a que des traces de manganèse. Le produit de la calcination dissous dans l'eau offre les caractères des manganates alcalins.

553. **Aluminium.** — La matière calcinée sur le charbon, humectée de nitrate de cobalt, et chauffée de nouveau fortement, prend après refroidissement une belle teinte bleu pur à la

lumière du jour, et qui paraît violet sale aux lumières artificielles; la silice n'empêche pas la réaction. Si la substance alumineuse est fusible, la coloration bleue n'indique plus sûrement la présence de l'alumine, car le cobalt colore tous les verres de cette manière. — Avec les fondants l'alumine se dissout en donnant une perle incolore et transparente.

554. **Magnésium**. — Un sel de magnésie calciné sur le charbon, puis traité par du nitrate de cobalt, comme il vient d'être dit pour l'alumine, donne une couleur rouge pâle caractéristique; la silice n'empêche pas cette coloration; les oxydes alcalins et alcalino-terreux ne la laissent pas se produire.

555. **Glycinium**. — Ses combinaisons, traitées par le nitrate de cobalt, prennent une coloration bleu sale tirant sur le gris, ce qui les distingue de l'alumine. — Avec les fondants, perle claire devenant opaque par le refroidissement si la quantité de base est considérable. La dissolution de la glycine dans le borax est bien plus difficile à effectuer que celle de l'alumine.

556. **Baryum**. — Ses sels colorent la flamme en jaune verdâtre, surtout ceux qui, comme le chlorure, sont volatils. Chauffés avec du carbonate de soude à la flamme oxydante, ils fondent en une masse transparente qui devient opaque par le refroidissement; fondus avec du carbonate de soude sur le charbon, ils donnent une masse liquide qui s'étale, puis s'infiltre dans le charbon. Le sulfate de baryte donne avec le spath fluor une perle incolore transparente qui devient blanc d'émail par refroidissement.

557. **Strontium**. — Ses composés colorent la flamme en rouge, mais la présence de la baryte peut masquer cette coloration. Fondus avec du carbonate de soude sur le fil de platine ou sur le charbon, les sels de strontiane présentent les mêmes propriétés que ceux de baryte; ils donnent une réaction tout à fait analogue avec le spath fluor; la coloration rouge qu'ils communiquent à la flamme suffit pour caractériser les combinaisons du strontium.

558. **Calcium.** — Les sels de chaux donnent à la flamme une coloration faible et peu nette. Fondus avec du carbonate de soude sur le platine ils ne produisent pas, comme ceux de baryte et de strontiane, une masse fondue transparente. Avec le spath fluor, le sulfate de chaux fond en une perle limpide qui devient blanc d'émail après son refroidissement. La voie sèche seule ne permet pas de distinguer sûrement ces trois métaux les uns des autres.

559. **Métaux alcalins.** — Leurs sels fondent ordinairement sur le charbon et y pénètrent plus ou moins, en laissant un enduit blanc, soluble dans l'eau. Ils se distinguent surtout à l'aide des flammes qu'ils colorent, le potassium en violet, le sodium en jaune vif, le lithium en rouge carmin, le rubidium et le cæsium en violet. Il faut avoir recours au spectroscope pour distinguer ces alcalis, sans employer la voie humide.

560. **Ammonium.** — Sels volatils donnant des fumées blanches et dégageant de l'ammoniaque sous l'influence des alcalis. Chauffés dans le tube fermé avec du carbonate de soude, ils dégagent du carbonate d'ammoniaque.

II. — Caractères principaux des acides.

561. **Soufre.** — Les sulfures chauffés sur le charbon à la flamme oxydante, ou grillés dans un tube ouvert, dégagent de l'acide sulfureux. Dans le tube fermé, il peut se volatiliser du soufre quand le sulfure est décomposable par la chaleur. — La matière chauffée avec du carbonate de soude au feu réducteur donne une scorie qui, placée sur une lame d'argent humide ou sur un papier d'acétate de plomb, donne une tache noire ou brun foncé. — Les sulfates donnent aussi cette réaction; de plus, si après les avoir calcinés au feu réducteur avec du carbonate de soude pour les transformer en sulfures alcalins, on ajoute un peu de ces sulfures à une perle incolore et transparente formée de borax et de silice, cette perle, chauffée au feu réducteur, devient jaune si l'on n'a ajouté

que peu de sulfure, brune ou rouge foncé si l'on en a ajouté davantage.

Au lieu de faire la calcination avec le carbonate de soude sur du charbon qui peut renfermer des sulfates comme impuretés, il vaut mieux l'effectuer sur une lame de platine avec un poids d'acide tartrique pur égal à celui de la matière, jusqu'à ce que le charbon soit en majeure partie brûlé. Le résidu traité par l'eau colore l'argent ou le papier d'acétate de plomb en noir ou en brun.

562. **Sélénium.** — Les séléniures et les séléniates donnent des réactions tout à fait analogues aux précédentes, mais l'odeur caractéristique de raifort pourri remplace celle de l'acide sulfureux, et il se forme, au lieu de soufre, dans le tube ouvert ou dans le tube fermé, un dépôt de sélénium rouge ou gris d'acier, fondant en gouttelettes noires. Les sels oxydés, calcinés avec du carbonate de soude au feu réducteur, se transforment en séléniures et dégagent l'odeur caractéristique; de plus, ils perdent un peu de sélénium qui colore la flamme en bleu d'azur faible.

563. **Azote.** — Les azotates chauffés au tube bouché avec du bisulfate de potasse et du cuivre dégagent des vapeurs d'acide hypoazotique; ils déflagrent sur le charbon rouge, en laissant un résidu alcalin qui, dissous dans un peu d'eau, ramène au bleu le papier rouge de tournesol.

564. **Phosphore.** — Les phosphates, chauffés avec de l'acide borique sur le charbon, donnent au feu réducteur une perle dans laquelle on peut introduire un fil fin d'acier, puis chauffer fortement. Après refroidissement, la perle brisée avec précaution sur une enclume laisse un grain métallique de phosphure de fer magnétique et cassant. — Les matières phosphatées, chauffées d'abord pour les déshydrater, pulvérisées, puis humectées d'acide sulfurique, donnent, quand on les porte dans la flamme oxydante avec une boucle de fil de platine, une coloration bleu verdâtre.

565. **Arsenic.** — Ses composés donnent aux deux feux l'odeur

alliacée caractéristique, et il se dépose un enduit volatil blanc d'acide arsénieux, ou noir d'arsenic. Chauffés avec un peu de charbon dans un tube fermé, ils produisent un anneau miroitant et volatil d'arsenic, qui s'oxyde dans un courant d'air en donnant de l'acide arsénieux. Ils donnent à la flamme une coloration livide légèrement bleuâtre.—Tous les composés arsenicaux, chauffés dans un tube fermé avec cinq ou six fois leur poids du mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium, donnent un sublimé miroitant d'arsenic.

566. **Chlore.** — Les matières minérales chlorées, fondues avec du carbonate de soude au feu réducteur, se transforment en chlorures qui, chauffés avec le mélange de bisulfate de potasse et de bioxyde de manganèse, dégagent du chlore. — Si dans une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre, on introduit au feu oxydant un chlorure, puis qu'on chauffe, la perle paraît entourée d'une belle flamme bleue qui se reproduit toutes les fois qu'on ajoute une nouvelle quantité de chlorure. Il faut éviter dans la perle la présence de la soude qui masquerait la coloration.

567. **Brome.**—Tous ses sels, fondus avec du carbonate de soude, se transforment en bromures alcalins qui donnent dans le tube fermé, avec du bisulfate de potasse, seul, ou mélangé de bioxyde de manganèse, des vapeurs rouges de brome. — Avec la perle de sel de phosphore saturée de bioxyde de cuivre, coloration bleue, verdâtre sur les bords.

568. **Iode.** — Avec le sel de phosphore saturé d'oxyde de cuivre, flamme vert émeraude intense. — Avec le bisulfate de potasse, vapeurs violettes et dépôt noir d'iode caractéristique.

569. **Fluor.** — Les fluorures, chauffés dans le tube bouché avec du sel de phosphore ou du bisulfate de potasse, dégagent de l'acide fluorhydrique qui dépolit le tube ; cette altération du verre est surtout bien visible quand il a été lavé et séché. S'il n'y a que de petites quantités de fluor, la matière mélangée de sel de phos-

phore doit être introduite à l'extrémité d'un tube ouvert, et chauffée de telle façon qu'une partie de la flamme soit chassée par le courant d'air dans son intérieur; il se forme ainsi de l'acide fluorhydrique qui attaque les parois du tube et qui jaunit un papier de Fernambouc placé dans sa partie froide. Si la matière contient de la silice, il se produit de l'acide hydrofluosilicique que l'humidité de la flamme décompose, et qui donne sur le verre un dépôt de silice. Un mélange de borax et de bisulfate de potasse, fondu avec une matière fluorée, donne à la flamme une teinte verte due au fluorure de bore qui a pris naissance.

570. **Bore.**— On ajoute à la matière qui en contient, trois ou quatre fois son poids d'un mélange formé de 1 partie de spath fluor pour 5 de bisulfate de potasse; puis on porte le tout à l'aide d'un fil de platine dans une flamme peu éclairante; celle-ci se colore en vert jaunâtre par l'effet du fluorure de bore qui se volatilise, et la coloration disparaît aussitôt que ce dernier est volatilisé, de sorte qu'il faut observer la flamme attentivement au moment de la fusion. On a vu, du reste, à propos de l'analyse des silicates (n° 264), comment on doit s'y prendre pour constater la présence de petites quantités de bore dans ces minéraux. Les borates pulvérisés, humectés d'acide sulfurique, puis d'alcool, communiquent à la flamme de ce dernier une coloration verte caractéristique.

571. **Silicium.** — L'acide silicique est infusible à la flamme du chalumeau, il est lentement dissous par le borax en donnant une perle transparente; le sel de phosphore ne le dissout pas, et le silice nage à son intérieur. — Avec le carbonate de soude, perle transparente accompagnée d'une effervescence d'acide carbonique; après refroidissement elle est transparente et incolore.

Les silicates sont attaqués par le sel de phosphore qui dissout les bases, et laisse un squelette de silice insoluble qui nage dans la perle en fusion. Cette silice se voit bien mieux à chaud, car à froid la perle peut devenir opaque. Le sel de phosphore dissout cependant une très faible quantité de silice. — Avec le carbonate de soude le silicate est décomposé et la silice dissoute; si le sili-

cate est faiblement basique, les bases isolées se dissoudront dans la perle qui deviendra transparente : tel est le cas du feldspath; mais si les bases sont en trop grande quantité pour être dissoutes en totalité par la perle, celle-ci reste opaque, surtout après refroidissement.

Les *hydrofluosilicates* ne donnent pas avec le carbonate de soude ou le sel de phosphore les réactions de la silice; le fluorure de silicium se volatilise facilement, aussi ces sels se comportent-ils plutôt comme des fluorures.

CHAPITRE VII

ANALYSE D'UNE MATIÈRE COMPLEXE

572. Quand on a affaire à des substances formées d'un plus ou moins grand nombre de parties constituantes, l'analyse au chalumeau devient extrêmement difficile. D'un côté, certains corps se comportent de la même manière vis-à-vis des réactifs usités dans la voie sèche; d'autre part, la séparation des matières les unes des autres par voie de réduction ou de volatilisation, est toujours imparfaite, et certaines d'entre elles masquent les autres complètement; de plus, on ne peut déterminer à quel état les éléments se trouvent dans la combinaison. En général alors, l'analyse au chalumeau présente de grandes chances d'erreurs, et elle ne peut donner de résultats qu'entre des mains très expérimentées, sauf dans des cas tout particuliers; cependant, même alors, les procédés de recherches sont d'une application délicate.

573. Pour en donner un exemple, supposons qu'il s'agisse d'un mélange d'*oxydes de nickel et de cobalt*. La matière donne au feu d'oxydation avec le sel de phosphore une perle violette à chaud, verdâtre à froid. Au feu réducteur, le nickel se réduit à l'état métallique et le cobalt colore la flamme en bleu. Pour séparer et distinguer les deux oxydes, on traite cette perle au feu réducteur sur le charbon par une petite parcelle d'or; l'oxyde de nickel se

réduit et s'allie à l'or. Cet alliage introduit au feu d'oxydation dans une perle de sel de phosphore lui donne la coloration propre au nickel, ou bien la teinte violette à chaud, verdâtre à froid du mélange des deux oxydes; dans tous les cas, en reprenant alors l'alliage et l'introduisant dans une seconde perle de sel de phosphore, il ne lui communiquera plus d'autre coloration que celle du nickel, s'il y en a.

574. En général, il est bien préférable pour analyser une matière complexe de procéder par voie humide, et quand la séparation des différentes substances qui la constituent est en partie effectuée, on peut alors s'aider utilement des réactions qu'elles donnent par voie sèche, pour achever de caractériser chacune d'elles.

LIVRE TROISIÈME

ANALYSE SPECTRALE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

575. **De la coloration des flammes.** — Nous avons vu (n° 502) que les colorations présentées par les flammes peu éclairantes quand on introduit certains corps dans leur intérieur peuvent être caractéristiques de ces corps. Mais il arrive souvent, lorsqu'on a affaire à des substances complexes, que l'intensité lumineuse de certaines couleurs peut masquer complètement celle de certaines autres : ainsi la coloration jaune provenant de la soude empêche de voir la teinte violacée due à la potasse, et, en somme, si l'on a, réunis ensemble, deux ou plusieurs éléments donnant des lumières d'intensités différentes, on n'aperçoit que celle qui est la plus vive. Il peut arriver encore que des flammes colorées, sans être identiques, diffèrent assez peu l'une de l'autre pour qu'un œil non exercé puisse les confondre entre elles. Quelquefois, à la vérité, les divers corps qui constituent une combinaison ou un mélange présentent des différences de volatilité, qui permettent de distinguer chacun d'eux; alors, en effet, les couleurs caractéristiques n'apparaissent que successivement, et le plus volatil des métaux colore la flamme le premier. Si l'on a, par exemple, un mélange de sels de strontiane et de baryte, la coloration rouge de la strontiane a disparu avant

que la flamme verte de la baryte ait commencé à se manifester.

576. Or, d'un côté, ces différentes colorations diffèrent entre elles, non seulement par l'intensité de leur lumière, mais surtout par la réfrangibilité de leurs rayons, et à l'aide d'un prisme on pourra concentrer en un point déterminé du spectre les rayons d'une réfrangibilité déterminée. D'un autre côté, la teinte que prend une flamme est ordinairement composée de couleurs élémentaires différentes, c'est-à-dire d'inégale réfrangibilité; on pourra donc à l'aide du prisme séparer les rayons élémentaires, et alors deux sources lumineuses, en apparence très analogues, pourront se montrer comme formées de couleurs élémentaires très dissemblables, ce qui permettra de les distinguer aisément.

Tel est le but de l'analyse spectrale, et l'étude du spectre des flammes est venue donner à l'analyse qualitative, fondée sur leur emploi, un étonnant degré de sensibilité.

577. **Études des spectres, antérieures aux expériences de Kirchhoff et Bunsen.** — Dès 1823, Herschell s'était déjà occupé de la coloration des flammes, et il avait constaté que les spectres de celles qui renfermaient des sels de baryte, de strontiane ou de chaux, présentaient des bandes lumineuses qu'il indiqua, mais sans y attacher une importance particulière. Brewster, cherchant une lumière monochromatique, remarqua que la flamme de l'alcool avait sensiblement cette propriété et était colorée par des rayons jaunes, et Talbot avait constaté que ce n'était pas la flamme de l'alcool lui-même qui était monochromatique, mais qu'elle devait cette propriété au sel marin, car en saturant de sel ce liquide on augmente beaucoup la couleur jaune de sa flamme; il continua ses études de 1822 à 1834, époque à laquelle il énonça ce fait que, bien que les flammes de la lithine et de la strontiane paraissent à peu près identiques, on peut les distinguer par l'inégale réfrangibilité des rayons rouges qui les composent, en les séparant avec le prisme. En 1835, Wheatstone étudiant le spectre de l'arc voltaïque y constata la

présence de bandes lumineuses qui variaient avec la nature des électrodes employées ; il en conclut qu'elles étaient produites par la lumière des métaux volatilisés dans l'expérience. Vers 1850, on reconnut en outre qu'en mouillant les électrodes avec des dissolutions salines on obtient les bandes des métaux qui entrent dans la constitution de ces sels. Quelque temps après, Miller décrivit très nettement, dans un mémoire sur les flammes, les spectres d'un certain nombre de sels.

578. En 1849, Foucault, amené par d'autres recherches à déterminer la position exacte de la raie jaune du sodium, et les rapports de position des raies de Fraunhofer, constata que cette raie jaune s'observe presque partout ; d'autre part, Masson, reprenant les expériences de Wheatstone avec des étincelles électriques très intenses et de grands arcs lumineux, reconnut l'existence d'un nombre de raies bien plus considérable que ne l'indiquait Wheatstone : cela venait de ce qu'il opérait avec des sources d'électricité très puissantes, et de ce qu'un même corps ne donne pas à toutes les températures la même lumière et les mêmes raies ; quand la température s'accroît sans dépasser certaines limites, les raies déjà visibles subsistent, mais en outre on en voit apparaître distinctement un grand nombre d'autres qui, avec une flamme moins chaude, demeuraient invisibles ; enfin, Masson constata que certaines raies se trouvent constamment dans les spectres, quel que soit le métal employé, et montra que ces raies sont dues aux gaz de l'atmosphère au milieu de laquelle la combustion s'effectue.

579. En 1857, Swann, étudiant les flammes des carbures d'hydrogène, montra qu'elles présentent un caractère commun (les raies du charbon), il confirma l'observation de Foucault relative à la présence continuelle de certaines raies jaunes, et, s'assurant que ces raies étaient dues à la présence du sodium, il fut conduit à rechercher l'efficacité du spectre pour reconnaître la présence de ce métal. Il constata que 1/250 000e de grain (0gr,00000212) de sel marin suffit pour donner dans le spectre une bande jaune

bien caractérisée. Ce fait une fois établi, il en résulta une explication toute naturelle de la permanence de la raie jaune ; elle se trouvait due à la présence perpétuelle du sel marin dans l'atmosphère, fait que Foucault n'avait pas osé avancer pour en expliquer l'existence constante. En dernier lieu, M. Plücker, étudiant les spectres des gaz raréfiés, établit que, malgré leur raréfaction extrême, ces corps deviennent lumineux pendant le passage de l'étincelle électrique et donnent un spectre sillonné de bandes caractéristiques.

580. **Expériences de Kirchhoff et Bunsen.** — Toutes ces observations cependant étaient restées à peu près infructueuses, leurs auteurs n'ayant pas dans leurs données une confiance suffisante. Cette assurance illimitée dans les indications du spectre conduisit Kirchhoff et Bunsen à établir que tous les corps simples sont caractérisés par des raies bien définies, et qu'à chaque raie nouvelle dont on constate l'existence, correspond un nouveau corps qu'il n'y a qu'à chercher. L'expérience vint bientôt confirmer d'une manière éclatante ces déductions théoriques ; la présence de raies bleues et rouges, jusqu'alors inconnues, dans une flamme contenant des résidus de l'évaporation de certaines eaux minérales, les conduisit en effet à découvrir, en 1861, deux nouveaux métaux, le rubidium et le césium, qu'ils retrouvèrent plus tard dans des cendres de plantes et dans quelques minéraux. A cette découverte sont venues se joindre, en 1862, celles du thallium, par MM. Crookes et Lamy ; en 1863, celle de l'indium, par MM. Reich et Richter ; en 1875, celle du gallium, par M. Lecoq de Boisbaudran ; depuis 1878, enfin, une étude attentive de la samarskite et de minéraux analogues paraît avoir établi que les diverses variétés de ces minéraux contiennent, outre l'yttrium et ses congénères, un certain nombre d'éléments nouveaux.

581. **Raies du spectre solaire.** — Quand on observe avec attention le spectre que fournit un prisme sur lequel tombe un faisceau de lumière solaire, on constate qu'il n'est pas continu ; il présente en certaines régions des bandes obscures que

Fraunhofer figura le premier en 1814. Ce savant en distingua particulièrement sept, qu'il désigna par les premières lettres de l'alphabet : deux bandes, A, B (fig. 18), peu nettes et à contours mal définis, situées dans le rouge; une autre bande, C, de même nature dans l'orangé; une raie noire très nette et très intense, D, dans le jaune; viennent ensuite entre le vert et le bleu deux raies noires, E, F, bien définies, puis à l'entrée du violet une dernière raie noire, G, également très intense. Outre ces raies, on en distingue encore facilement trois autres : l'une, *a*, dans le rouge; l'autre, *b*, à droite de la raie F; une troisième enfin, H, à la limite de la région visible du spectre. Mais lorsque le faisceau de lumière solaire est réfracté successivement à l'aide de plusieurs prismes, chacun d'eux ajoute son effet de dispersion à l'effet produit par ceux qui le précèdent, et si l'on examine le spectre avec une lunette donnant un grossissement considérable, on le trouve sillonné d'une quantité innombrable de raies noires très fines. Les bandes obscures et vagues, telles que A et B de Fraunhofer, se résolvent en amas d'un très grand nombre de ces raies fines qui, réunies en groupes serrés, ne deviennent visibles distinc-

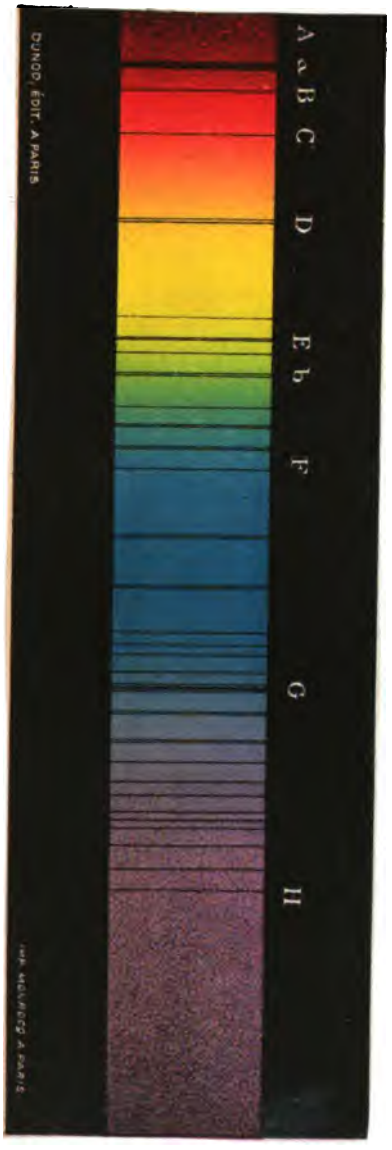


FIG. 18.

tement que si on les écarte assez les unes des autres par une dispersion considérable, et si on les observe à l'aide d'un fort grossissement. Kirchhoff et Bunsen ont étudié et figuré ces raies du spectre solaire dans des mémoires publiés en 1861 et 1862 (*Mémoires de l'Académie de Berlin*). Leur travail traduit par M. Grandeau a été imprimé dans les *Annales de chimie et de physique* (3e série, t. LXVIII; 4e série, t. I) avec les magnifiques planches qui les accompagnent et qui s'étendent à toute la partie lumineuse du spectre solaire.

CHAPITRE II

DES SPECTROSCOPES — MANIÈRE DE S'EN SERVIR

582. **Spectroscope ordinaire.** — Les instruments particuliers à l'aide desquels Kirchhoff et Bunsen sont parvenus à observer toutes les raies du spectre solaire, et que l'on emploie à l'examen des spectres des diverses flammes, portent le nom de *spectroscopes*. Nous décrirons celui dont on fait le plus ordinairement usage. La lumière tombe sur une pièce F portant une fente *ab* (fig. 24) à bords parallèles et dont on peut, à l'aide d'une vis V, augmenter ou diminuer l'ouverture; cette fente est placée au foyer d'une lentille convergente D (fig. 20), de manière à constituer un collimateur dont les rayons sortent parallèles entre eux et à son axe. Au sortir du collimateur DF, le faisceau de lumière tombe sur un prisme P en flint, couvert d'une boîte en cuivre noirci, destinée à écarter de lui toute la lumière qui ne vient pas de la source que l'on étudie. Les rayons, plus ou moins déviés par le prisme, selon leur degré de réfrangibilité, sortent en donnant un spectre et sont regardés à travers une lunette A mobile autour d'un axe vertical qui coïncide avec l'arête *a* du prisme, ce qui permet de viser les différentes régions du spectre. Cette lunette est légèrement mobile autour d'un axe horizontal de manière que l'on puisse, avec la vis L (fig. 19), rendre parfaitement horizontal l'angle que fait son axe optique avec celui du

collimateur. Une troisième lunette C porte à son extrémité R (fig. 19), M (fig. 20) un petit micromètre transparent; celui-ci, étant éclairé par une source *s* quelconque de lumière, envoie sur le prisme P des rayons parallèles, et l'image du micromètre, réfléchie par la face *ab* antérieure du prisme P, vient s'étaler parallèlement à l'image spectrale de la flamme qu'elle recouvre en partie. La lunette C peut se mouvoir autour de l'arête *a*, de manière qu'en la déplaçant à l'aide de la vis E, on puisse amener l'une des divisions du micromètre à coïncider avec une raie bien caractéristique prise comme point de repère; on choisit le plus

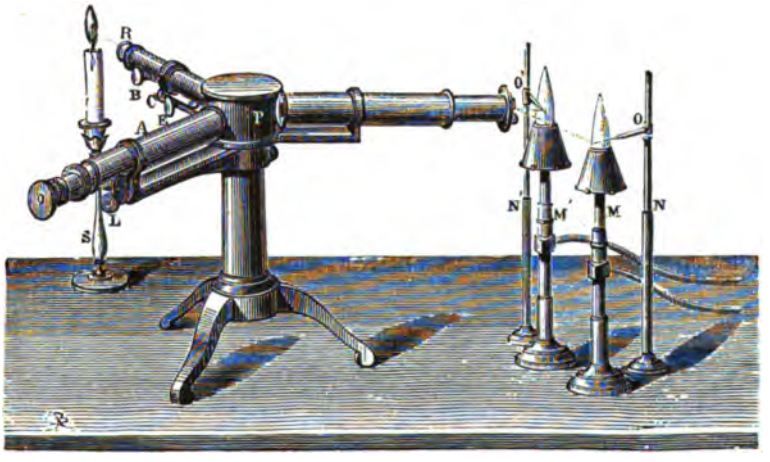


Fig. 19.

souvent pour cela la raie D de Fraunhofer; de cette façon, le spectroscope donne des indications qu'il sera toujours possible de comparer à des observations précédentes ou suivantes : la graduation de l'appareil est en réalité une graduation arbitraire, mais elle permettra, lorsqu'une substance aura été caractérisée une première fois, de la caractériser une seconde.

583. **Manière d'opérer.** — Pour faire une observation, on commence par s'assurer que tous les verres de l'appareil sont bien propres et exempts d'humidité; on examine ensuite si les bords de la fente sont en bon état; ils doivent être rectilignes, parallèles entre eux et parfaitement propres, car il suffit de

quelques grains de poussière entre les bords de la fente pour produire dans le spectre des raies transversales obscures qui gênent beaucoup les observations; cela fait, il y a lieu de régler l'appareil.

584. L'observation simultanée d'un spectre et de l'image du micromètre se fait en choisissant la portion la plus avantageuse du prisme et des trois lunettes, celle dans laquelle les deux lignes focales, images d'un point lumineux à travers un prisme, se réduisent à un point; cette portion est, on le sait, celle du minimum de déviation qui donne le maximum d'éclairement et de netteté. Supposons cette condition remplie une première fois, il est nécessaire de pouvoir toujours ramener les lunettes, le

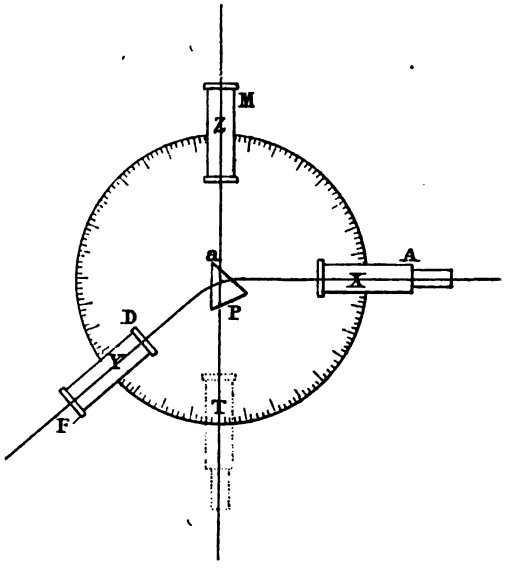


Fig. 20.

prisme et le micromètre aux mêmes positions sur le limbe, afin que les mesures récentes soient comparables aux anciennes.

Soit XYZ (fig. 20) les positions des trois lunettes sur le limbe lors du premier réglage, notons-les, ainsi que la division du micromètre qui coïncide avec le réticule de la lunette A; enlevons le prisme et tournons A de manière à viser dans le colli-

mateur du micromètre M ; la lunette A occupe alors une position T que l'on note, ainsi que la division du micromètre qui se projette alors sur le réticule de A. Quand on voudra régler le spectroscope, il suffira de répéter en sens inverse les opérations qui viennent d'être indiquées : 1° on enlève le prisme, on le remplace par une petite pièce de cuivre verticale et percée d'un trou étroit qui indique le centre du limbe, on ajoute à la lunette A une lentille, de manière à voir distinctement ce trou et à le faire coïncider avec le croisement des fils du réticule, on est alors assuré que l'axe optique de la lunette est bien dirigé vers le centre du limbe ; 2° on amène la lunette A dans la position T, la lunette C dans la position Z, et l'on déplace le micromètre jusqu'à ce que l'on obtienne la coïncidence observée la première fois, il se trouve alors réglé ; 3° on donne aux lunettes A et B les positions X et Y et l'on place le prisme sur le limbe de telle façon que l'image réfléchie du micromètre présente, avec le réticule, la coïncidence observée aussi la première fois ; on est alors certain que les lunettes, les prismes et le micromètre sont replacés dans leurs premières positions et que les observations sont comparables.

585. Il faut remarquer maintenant que les prismes des différents spectroscopes ne sont pas constitués par des verres possédant tous le même indice de réfraction, que la dispersion n'est pas la même avec les divers instruments dont on peut se servir et qu'elle varie d'un verre à un autre ; il a donc fallu chercher un terme de comparaison qui permette de comparer entre elles les observations et les mesures faites par divers expérimentateurs avec des instruments différents.

Angström a trouvé ce point de repère en déterminant une fois pour toutes, avec une extrême précision, les positions relatives des raies du spectre solaire normal, et c'est à ce spectre normal que depuis on rapporte les raies caractéristiques des diverses substances étudiées, en transformant les nombres lus sur l'échelle arbitraire du micromètre en longueurs d'ondes correspondantes.

586. Cette transformation peut se faire à l'aide de formules, de

tables ou de courbes; la méthode graphique a l'avantage d'être très générale et d'une application très simple : on trace sur un papier quadrillé deux axes rectangulaires; sur l'axe horizontal on reporte les divisions du micromètre à une échelle déterminée (2 millimètres par division, par exemple); sur l'axe vertical on porte l'échelle des longueurs d'ondes de 390 à 795, chaque millimètre représentant une unité de l'ordre du dernier chiffre de ces nombres, c'est-à-dire un millionième de millimètre; cela fait, on produit dans l'appareil quelques spectres très nets (potassium, lithium, thallium), on relève pour chacun d'eux quelques raies caractéristiques dont on note sur l'axe horizontal la position micrométrique, et, comme il est aisé de trouver dans les tables de Thalèn les longueurs d'ondes qui correspondent à chacune de ces raies, on porte ces longueurs sur l'axe vertical. On a de la sorte un point du plan qui correspond à chaque raie enregistrée; on réunit ces points par un trait continu et l'on obtient une courbe qui permet de trouver très rapidement la longueur d'onde qui correspond à une raie dont on connaît la position sur le micromètre, puisqu'elle est l'ordonnée du point de la courbe dont l'abscisse est représentée par la division du micromètre. (On trouve chez Laurent des feuilles de papier quadrillé toutes préparées à l'échelle indiquée plus haut.)

587. Quand le spectroscope a été réglé, on place devant la fente F du collimateur la flamme M' (fig. 19) dans laquelle on introduira plus tard les substances à examiner, et l'on règle la largeur de l'ouverture; celle-ci variera proportionnellement à l'intensité de la source lumineuse que l'on observe, et aussi avec la région du spectre que l'on regarde dans la lunette A; il faut en effet, pour examiner les parties les plus réfrangibles du spectre (bleu, indigo, violet, ultra-violet, etc.), qui sont peu brillantes, une fente plus large que pour le rouge et les parties les plus lumineuses. On règle habituellement la largeur de la fente en introduisant dans la flamme un peu d'un sel de soude, et faisant mouvoir l'oculaire de la lunette A jusqu'à ce que la raie jaune du sodium apparaisse très nettement dans le champ obscur; la

lunette est alors mise au point pour l'œil de l'observateur, et l'on fait varier l'écartement des bords de la fente jusqu'à ce que, vue dans la lunette, leur distance paraisse de 6 à 8 dixièmes de millimètre environ.

588. On éclaire le micromètre R (fig. 19), M (fig. 20) avec une bougie S ou une petite flamme éclairante de gaz, et l'on place dans la flamme M', située devant la fente, un fil de platine O' imprégné de sel marin; la raie jaune du sodium apparaît immédiatement, on l'amène en coïncidence avec une division déterminée du micromètre que l'on a eu soin de régler et de mettre au point, à l'aide des vis B, C, E, que porte la lunette C.

589. On introduit alors dans la flamme la substance que l'on veut étudier, et l'on voit apparaître un spectre formé d'un certain nombre de raies lumineuses plus ou moins fines; chacune de ces raies se trouve parfaitement définie de position par la situation qu'elle occupe dans une des zones en lesquelles les sept raies de Fraunhofer partagent l'étendue du spectre, et par sa position devant une des divisions du micromètre. On inscrira sur une échelle imprimée sur papier, et dont les divisions correspondent à celles du micromètre, la position des raies brillantes observées.

590. Le corps dont on recherche la nature sera, autant que possible, introduit dans la flamme sous la forme d'un sel volatil tel que les chlorures; si l'on veut examiner un minéral, il sera bon, la plupart du temps, de l'attaquer par l'acide chlorhydrique ou par l'acide fluorhydrique; la matière sera placée ensuite sur un fil de platine replié en boucle et maintenu fixe à l'aide d'un support O'N' (fig. 19); quand la substance est en dissolution concentrée, il suffit d'y plonger le fil de platine et de l'introduire ensuite dans la flamme.

591. **Sources de lumière.** — La source lumineuse la plus commode à employer dans les recherches ordinaires d'analyse spectrale est le gaz d'éclairage brûlant dans le bec de Bunsen disposé de manière à donner une flamme bleue non éclairante

(fig. 21); on place celle-ci devant la fente à 8 ou 10 centimètres de distance, on la recule latéralement jusqu'à ce qu'on aperçoive les raies que donne le cône intérieur, puis on ramène la lampe de côté jusqu'à ce que ces raies disparaissent presque complètement; le bord de la flamme se trouve alors devant la fente, et c'est dans cette partie qu'on place la substance à examiner. On peut encore rendre la flamme éclairante en diminuant, à l'aide de la virole V, l'arrivée de l'air à son intérieur : elle donne alors un spectre brillant que l'on aperçoit dans la lunette A, et l'on déplace peu à peu le brûleur, de manière à donner dans cette lunette une position convenable à l'image spectrale. Cela fait, on recule un peu la flamme, et on y laisse arriver l'air, de manière à la rendre bleue, peu lumineuse et en même temps propre à recevoir les substances que l'on veut étudier.

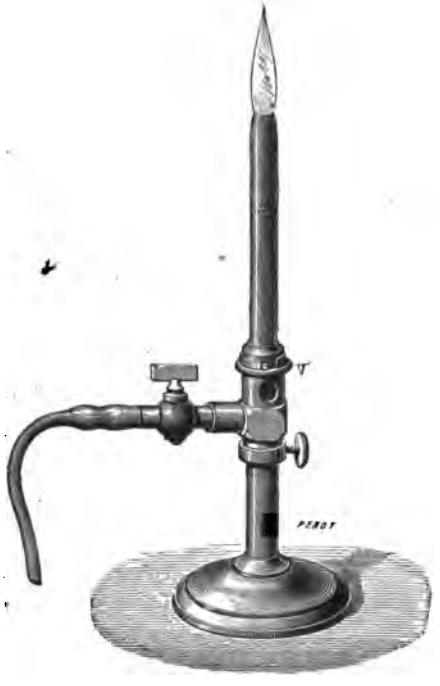


Fig. 21.

592. Les spectres des métaux alcalins sont les plus faciles à observer dans ces conditions, à cause de la volatilité de ces métaux et de leurs combinaisons salines, et comme il est nécessaire que la substance que l'on examine soit dans la flamme sous la forme de vapeurs, il faut, quand on veut étudier les spectres des autres métaux, avoir recours à des moyens de volatilisation plus puissants que la flamme du bec de Bunsen. On se sert avec avantage du brûleur modifié par M. Debray, et dans lequel l'air destiné à la combustion est remplacé par de l'oxygène, de manière à élever notable-

ment la température de la flamme. On utilise aussi la décharge électrique. Pour cela, on fait jaillir l'étincelle d'une bobine d'induction entre deux lames ou deux tiges du métal dont on veut examiner le spectre, ou bien entre deux conducteurs recouverts d'une solution concentrée de ce métal. Dans la très grande majorité des cas, une étincelle de 1 centimètre de longueur, éclatant entre deux conducteurs placés devant la fente du collimateur de manière que celle-ci soit parallèle à la longueur de l'étincelle, est suffisante. La largeur de la fente devra être réduite de beaucoup à cause du grand éclat de l'étincelle, surtout si l'on introduit un condensateur dans le circuit induit de la bobine.

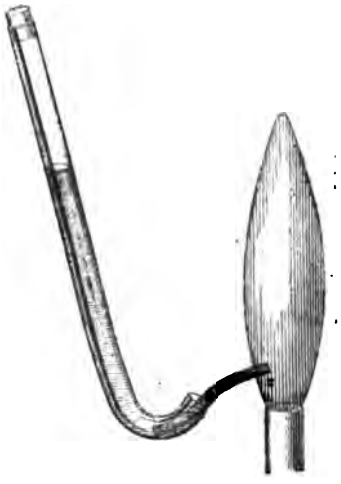


FIG. 22.

Lorsqu'on a affaire à des substances très volatiles, on fait usage de dispositions spéciales telles que le tube de Mitscherlich (fig. 22), qui permet de faire arriver un courant continu de la dissolution saline étudiée à l'intérieur de la flamme.

593. Les méthodes précédentes ne sont plus applicables quand une partie seulement des flammes que l'on examine présente la couleur caractéristique de la substance qu'on y recherche. Il est alors nécessaire d'agrandir autant que possible la portion dans laquelle la

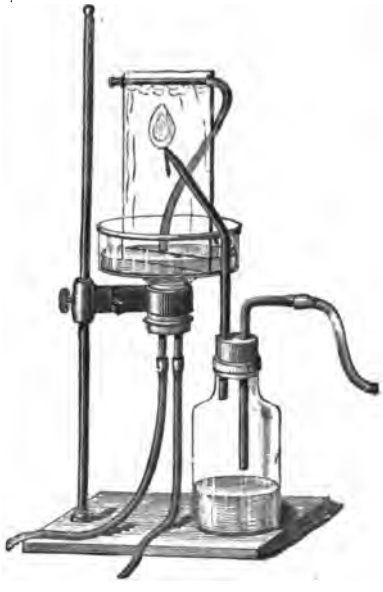


FIG. 23.

coloration se produit. On peut y arriver par exemple en écrasant la flamme sur une lame verticale de métal ou de porcelaine constamment refroidie par un courant d'eau; la partie interne de la flamme est ainsi étalée et, si c'est elle qui est colorée, on placera la fente du collimateur dans le prolongement du plan de la plaque refroidissante; le dispositif de la figure 23, imaginé par M. Salet, a été utilisé par ce savant pour déceler en particulier les traces de soufre dans la flamme de l'hydrogène.

594. **Superposition des spectres à l'aide du prisme à réflexion totale.** — La pièce F (fig. 24), qui porte la fente du collimateur, supporte aussi un petit prisme de verre à réflexion totale, *p*; on peut l'écarter de côté, en le faisant tourner autour de la pièce *d* qui le soutient, et il devient alors inutile; mais on peut aussi l'amener en face de la fente dont il recouvre la moitié, et dans cette position on peut s'en servir pour réfléchir totalement les rayons d'une nouvelle source de lumière ; ceux-ci pénètrent dans le collimateur par la portion de la fente que le prisme recouvre, traversent le prisme P (fig. 19 et 20) et arrivent dans la lunette A, où ils donnent un second spectre, que l'on aperçoit en même temps que celui des rayons qui ont directement traversé la fente; ce second spectre est parallèle au premier, situé au-dessus ou au-dessous de lui suivant la position que l'on a donnée au petit prisme, et l'on peut comparer alors avec facilité les portions de même réfrangibilité dans les deux images.

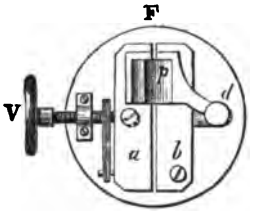


Fig. 24.

595. Lorsqu'une substance donne des raies brillantes qui laissent subsister quelques doutes sur sa nature, on abaisse le petit prisme à réflexion totale, au-devant de la fente du collimateur, et latéralement (fig. 19), on place une deuxième flamme M dont les rayons, reçus par le prisme extérieur, sont renvoyés dans la lunette parallèlement à ceux de la flamme M', qui ont traversé directement la fente; la matière à étudier étant placée dans M' et

donnant un spectre déterminé, on introduit dans M la substance que l'on suppose exister dans le corps que l'on analyse : le spectre de la flamme M présente immédiatement les raies caractéristiques de cette substance, et, si c'est bien elle qui se trouve dans M', les raies du spectre de M' se trouveront être sur le prolongement des raies du spectre de M, car leur position, relative aux divisions du micromètre, doit être exactement la même. Cette méthode absolument rigoureuse permet de n'avoir pas le moindre doute sur l'identité du métal qui se trouve dans la flamme M'; elle est plus sûre encore que le relevé de la position des différentes raies au moyen du micromètre.

596. L'identification des spectres se fait facilement aussi à l'aide du dispositif de MM. Delachanal et Mermet. Ils se servent d'un tube à essai ordinaire dont le fond est traversé par une électrode de platine enveloppée d'un tube capillaire de verre qui l'isole complètement du liquide environnant. Le tube est fermé par un bouchon portant la seconde électrode, et il contient une solution métallique qui, par capillarité, monte jusqu'à l'électrode inférieure qui en est toujours mouillée; on peut ainsi préparer à l'avance et conserver toute une série de tubes renfermant des sels de métaux différents, et produire instantanément le spectre de ces métaux au moment où l'on en a besoin, en faisant jaillir une étincelle entre les deux électrodes; malheureusement on obtient ainsi les spectres non des métaux, mais de leurs composés, et il faut connaître à l'avance le spectre du sel employé pour éliminer les raies qui n'appartiennent pas au métal considéré ; les spectres des chlorures étant généralement bien connus, ce sont les chlorures métalliques qu'on introduit de préférence dans les tubes.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DES SPECTRES

597. **Spectres des composés. — Influence des métalloïdes.** — Les expériences de Kirchhoff et Bunsen faites avec des flammes d'intensités très différentes (celles de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'éthylène, etc.) et avec l'étincelle électrique se trouvaient correspondre à des températures bien diverses; ils avaient cru constater que dans toutes ces circonstances, on trouvait, pour un métal déterminé, les mêmes raies et les mêmes rapports d'intensité, quel que soit le sel employé. Pour eux les chlorure, bromure, sulfate, oxyde, etc., d'une même base donnaient des résultats identiques, et ils en avaient conclu qu'un métal donne un spectre unique, quelle que soit la combinaison dans laquelle il est engagé. Il n'en est cependant pas ainsi; de nouvelles expériences, celles de MM. A. Mitscherlich et Diacon en particulier, sont venues montrer par des méthodes distinctes d'expérimentation, qu'indépendamment des raies que donne le métal libre, il en produit d'autres quand il fait partie d'un composé; ces secondes raies varient avec la nature de la combinaison, si bien qu'elles permettent de déterminer la nature du métalloïde qui accompagne le métal.

598. **Expériences de M. A. Mitscherlich.** — Ce savant, admettant comme point de départ que le sel marin peut être réduit dans la flamme, et que l'on ne voit en réalité que le spectre du sodium et non celui de son chlorure, est arrivé à empêcher cette réduction et à obtenir un spectre pour le sodium et un autre pour le sel marin; c'est l'ensemble de ces deux spectres qu'observaient MM. Kirchhoff et Bunsen, celui du métal dominant de beaucoup. M. A. Mitscherlich est arrivé à rendre au contraire le spectre du sel marin le plus intense.

599. A cet effet, il emploie un tube recourbé et effilé (fig. 25) dans lequel s'engage un fil de platine qui y est fixé, mais non soudé. Le tube est rempli de la dissolution à essayer; par suite de la capillarité, il y a un suintement continuel de liquide autour du fil de platine, et celui-ci ne peut pas s'échauffer beaucoup, circonstance très avantageuse, car, lorsqu'il devient incandescent, le platine donne un spectre très lumineux qui masque toutes les raies fines, et gêne beaucoup l'observation. Pour opérer avec le chlorure de sodium par exemple, on le mélange avec du chlorhydrate d'ammoniaque qui, en se décomposant dans la flamme même, y introduit une atmosphère d'acide chlorhydrique, et l'on ajoute même un peu de cet acide à la dissolution qui remplit le tube, de manière à éviter toute décomposition du sel. Par ce procédé, M. Mitscherlich est arrivé à obtenir le spectre du chlorure de sodium, et à établir que la raie jaune appartient exclusivement au spectre du métal qui se trouve toujours réduit, au moins en partie, dans les flammes, et non pas à celui du sel marin. L'expérience suivante montre bien du reste que la raie jaune est due au sodium métallique. On produit le spectre de la flamme d'un brûleur de Bunsen, laquelle ne donne aucune raie jaune, puis on place entre cette flamme et la fente du collimateur une petite cuve prismatique en verre, fermée et renfermant un peu de sodium pur. Lorsqu'on chauffe le métal de manière à en vaporiser une partie, les rayons lumineux qu'émet le brûleur, par la seule raison qu'ils traversent la cuve contenant de la vapeur de sodium, donnent immédiatement dans leur spectre la raie jaune caractéristique de ce métal.

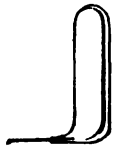


Fig. 25.

600. **Expériences de M. Diacon.** — Dans les expériences qui précèdent, les mouvements de la flamme rendent l'observation des raies un peu difficile. En opérant d'une manière différente, M. Diacon a fait disparaître presque entièrement le spectre du sodium et a rendu visible le spectre à peu près seul du chlorure. Il se sert de deux gazomètres renfermant, l'un de l'hy-

drogène, l'autre du chlore, et réglés de telle manière que les gaz en sortent en volumes égaux. On enflamme les gaz qui se mélangent à leur sortie, il en résulte une flamme uniquement composée d'acide chlorhydrique, et dans laquelle les chlorures ne peuvent subir de décomposition. Aussi dans ces expériences la raie du sodium était à peine perceptible.

601. **Expériences de Kirchhoff.** — Kirchhoff, revenant sur ses conclusions primitives, a reconnu que les bromures, iodures, fluorures, etc., des métaux ne donnent pas le même spectre que les chlorures des mêmes bases, et que par conséquent les métalloïdes sont caractérisés chacun par un système de raies spéciales. Ce qui vient encore confirmer ce fait, c'est que certaines raies, qui varient lorsqu'on examine les différents composés d'un métal avec les divers métalloïdes, deviennent constantes, au contraire, quand on opère avec le même sel de métaux différents. Si des spectres que l'on observe alors, on défalque les raies qui appartiennent à chaque métal, il reste un système de raies qui demeure constant lorsque le métal uni à un même métalloïde varie, et ce système constitue précisément le spectre du métalloïde considéré.

Un métalloïde volatilisé dans l'intérieur d'une flamme peut d'ailleurs, dans des circonstances convenables, donner son spectre caractéristique. Si, par exemple, on fait passer un courant d'hydrogène sur du soufre, du sélénium, du phosphore, etc., chauffés, puis qu'on allume cet hydrogène, la partie intérieure de la flamme placée devant la fente du collimateur présente le spectre du métalloïde que l'on introduit dans cette flamme.

602. **Spectres métalliques.** — Le moyen le plus simple pour les observer est de faire jaillir entre deux électrodes formées du métal considéré une étincelle électrique, dont la haute température est favorable à l'expérience; si le métal est très fusible et très volatil, comme le sont les métaux alcalins, on fait jaillir l'étincelle entre deux charbons, et l'on pratique dans le charbon positif une petite cavité à l'intérieur de laquelle on dépose le

métal à examiner qui se volatilise dans l'arc. En rapprochant beaucoup la fente du collimateur, de l'arc, de telle manière que les rayons émis par celui-ci pénètrent seuls dans la fente, on arrive à isoler complètement le spectre du métal de celui du charbon; on parvient au même résultat en projetant sur la fente l'image de l'arc obtenu à l'aide d'une lentille.

603. **Influence de la température sur l'aspect des spectres métalliques.** — Les raies caractéristiques d'un métal déterminé se multiplient à mesure que la température s'élève; ainsi quand dans le circuit électrique on introduit un condensateur, l'étincelle qui devient bien plus brillante, donne aussi un spectre dont les raies sont beaucoup plus nombreuses que celles du spectre fourni par l'étincelle non condensée. Les spectres des métaux offrent ainsi des apparences fort diverses, selon la température de la flamme qui les a produits; toutefois, les raies qui se manifestent à une température relativement basse, ne changent pas de position quand celle-ci s'élève, seulement on en voit apparaître d'autres à mesure que la chaleur va en croissant davantage; le thallium par exemple, qui ne donne qu'une seule raie verte dans la flamme du bec de Bunsen, en donne plusieurs quand la température s'élève et d'autant plus qu'elle monte davantage.

De même, quand on examine à basse température le spectre du chlorure de calcium, on obtient le spectre presque complet de ce corps plus une raie placée dans le bleu. Cette dernière appartient réellement au spectre du métal, elle devient de plus en plus brillante à mesure que la température s'élève davantage, et en même temps le spectre du chlorure s'affaiblit peu à peu. Il disparaît complètement dans l'arc électrique où la raie bleue acquiert, au contraire, son éclat maximum, et l'on voit alors apparaître dans le violet deux nouvelles raies qui coïncident avec H_1 et H_2 du spectre solaire. L'intensité de ces dernières s'accroît à mesure qu'on fait usage d'une batterie plus puissante.

604. Ainsi, quand on fait varier la température, les spectres

des métaux varient non seulement quant au nombre des raies qu'ils présentent, mais aussi quant au rapport des intensités lumineuses de ces raies; on doit donc, lorsqu'on observe un de ces spectres, noter la valeur des raies, non par leur intensité, puisqu'on n'est jamais sûr d'opérer deux fois de suite à la même température, mais par leur position relevée très exactement sur l'échelle du micromètre; on doit, en outre, comparer le spectre observé avec celui du métal que l'on soupçonne exister dans la flamme, en identifiant les deux spectres comme on l'a précédemment indiqué (nos 594-595-596).

605. **Spectres des métalloïdes; spectres primaires; spectres secondaires.** — Kirchhoff avait constaté que lorsqu'on observe les spectres métalliques, l'élévation de température de la source de lumière fait apparaître des raies nouvelles; avec les métalloïdes il y a quelque chose de plus, il est possible d'obtenir, avec le même corps, deux spectres qui paraissent n'avoir entre eux aucun rapport.

Plücker, le premier, a établi ce fait en se servant de tubes de verre présentant une partie rectiligne étroite facile à placer devant la fente du collimateur et portant à leurs extrémités des fils de platine destinés à faire passer des étincelles à leur intérieur. On introduit dans un de ces tubes un métalloïde comme le soufre, on y fait le vide pendant que le soufre est en ébullition et on le ferme à la lampe. Après refroidissement le courant ne passe pas dans le tube; mais, si on le chauffe de manière à volatiliser du soufre, elle éclate et l'illumine d'une belle lumière bleue; celle-ci, examinée au spectroscope, donne un spectre formé non pas de raies, mais de bandes brillantes, régulières, qui dans une lunette à fort grossissement laissent voir des lignes noires très fines à leur intérieur.

606. Si l'on introduit un condensateur dans le circuit électrique, l'étincelle devient plus lumineuse, et, si l'on chauffe un peu plus, elle change d'aspect et de couleur; elle offre maintenant l'aspect d'un trait brillant, verdâtre, qui, placé

devant la fente du collimateur, donne naissance à un spectre formé de fines lignes brillantes. Plücker appelle *spectre primaire* ou *de premier ordre* le spectre de bandes; il donne au spectre de lignes le nom de spectre *secondaire* ou de *second ordre*.]

Ces deux sortes de spectres apparaissent quel que soit le métal qui constitue les électrodes et, quoiqu'ils n'aient en apparence rien de commun et que l'on ne puisse pas passer graduellement de l'un à l'autre, ils sont à un même degré caractéristiques du métalloïde. Quand, le spectre secondaire étant formé, on continue à chauffer le tube, l'étincelle cesse bientôt de passer, même quand on emploie une forte bobine d'induction; toutefois les raies brillantes, qui d'abord étaient très fines, s'élargissent un peu avant la disparition de la lumière.

607. **Variabilité des spectres avec la pression.** — Elle a été observée surtout avec quelques gaz; nous donnerons comme exemple les résultats constatés avec l'hydrogène :

1° L'étincelle fournie par une petite bobine d'induction éclatant dans ce gaz donne un spectre formé de trois raies principales : α dans le rouge, coïncidant avec la raie C de Fraunhofer; β bleu verdâtre, coïncidant avec F; γ bleu violacé, qui coïncide avec G.

2° Certains tubes présentent, outre les raies, un champ peu brillant, s'étendant de part et d'autre de la place de la raie D et traversé par des lignes sombres; avec un prisme très réfringent, cette plage lumineuse se résout en une quinzaine de raies, alternativement brillantes et sombres. Ce spectre est caractéristique de l'hydrogène à basse température.

3° Si l'on fait passer l'étincelle d'une petite bobine d'induction dans un tube plein d'hydrogène pur à l'intérieur duquel on fait progressivement le vide, on constate qu'à la pression de 135 millimètres il passe une lueur blanche trop pâle pour être observée; à 100 millimètres l'étincelle blanc bleuâtre donne un spectre continu, à de certains moments la lumière devient rose, et alors les raies α, β, γ se détachent sur le spectre continu; à 70 millimètres le spectre est continu, mais il est traversé par les

raies brillantes situées entre α, β et γ, et par des bandes sombres ou des cannelures au voisinage de la raie D. Quand la pression diminue encore, le spectre continu s'affaiblit peu à peu et, sous la pression de 2 millimètres, on ne voit plus que les raies de Plücker (celles du premier spectre).

4° Lorsque la pression devient inférieure à 1 millimètre, le spectre continu réapparaît surtout dans le vert, pendant que le restant du spectre disparaît peu à peu; la partie verte se sépare en six cannelures, puis la lumière devient d'un vert éclatant à un certain moment; le rouge a alors tout à fait disparu, la raie α est à peine perceptible et six groupes de raies brillantes se détachent dans le vert.

Ces expériences, dues à Wülher et Bettendorf, sont relatives aux pressions inférieures à 760 millimètres, elles ont été étendues jusqu'à 3 atmosphères; à mesure que la pression s'élève, les raies α, β, γ s'étalent, pâlissent, le fond noir s'illumine peu à peu et le spectre s'approche de plus en plus de devenir un spectre continu.

608. **Spectres d'absorption.** — De même que les vapeurs métalliques sont susceptibles d'absorber les rayons d'une certaine nature et de produire dans un spectre continu des raies obscures, de même les divers solides ou liquides sont capables d'absorber certaines radiations, et ce sont précisément celles qu'ils seraient capables d'émettre dans les mêmes circonstances. Il en résulte des *spectres d'absorption* qui sont quelquefois très caractéristiques. Je citerai comme exemples ceux du didyme et de l'erbium que l'on peut observer avec de très faibles quantités de matière. Certaines substances colorantes fournissent des spectres qui permettent très aisément de reconnaître leur présence, en particulier la matière colorante du sang dont le spectre subit des transformations très remarquables et nettement définies selon qu'elle est libre, ou engagée dans différentes combinaisons. Les spectres d'absorption se produisent tout simplement en plaçant devant la fente du collimateur une source lumineuse donnant un spectre continu, puis entre cette source et la fente, soit la matière solide

que l'on examine, soit une cuve à faces parallèles contenant à l'état de dissolution la substance dont on veut produire le spectre d'absorption.

609. **Renversement des raies du spectre.** — Nous avons vu (n° 581) que le spectre solaire, loin de présenter l'aspect d'une bande lumineuse continue le long de laquelle se succèdent les diverses couleurs, est sillonné par une série de raies obscures qui le rendent discontinu. D'autre part, lorsqu'on examine les spectres fournis par les différents métaux, on les trouve formés d'un système de lignes lumineuses plus ou moins fines, d'intensité plus ou moins grande, et séparées les unes des autres par des intervalles obscurs.

Foucault a observé, le premier, qu'entre les raies obscures du spectre solaire, et les raies brillantes des spectres métalliques, il existe un rapport très net de position. Remarquant dans toutes ses expériences la raie jaune du sodium qu'il attribuait à la présence d'impuretés, il voulut connaître la position exacte de cette raie et eut l'idée de comparer au spectre solaire ceux des sources qu'il observait. Il constata que cette raie jaune coïncidait exactement avec la raie D de Fraunhofer, mais ne prêta pas à cette coïncidence une attention particulière. Plus tard, Kirchhoff et Bunsen, opérant avec le plus grand soin et prenant les mesures les plus rigoureuses, constatèrent que cette coïncidence n'est pas accidentelle, et, en comparant au spectre solaire les spectres des métaux qu'ils étudiaient, ils découvrirent que chacune des raies brillantes que donne un métal coïncide exactement avec une des raies noires du spectre solaire; afin de montrer qu'on est bien là en présence d'un phénomène général, ces savants ont établi que la lumière d'une flamme qui émet des rayons d'une certaine couleur, n'est pas transparente pour ces rayons, qu'elle les absorbe et donne par suite une obscurité relative.

610. Pour le démontrer par l'expérience, on peut se servir d'une source de lumière donnant un spectre parfaitement continu et ne présentant aucune raie noire, du platine incandescent par

exemple. Si l'on place entre le platine et le collimateur une flamme contenant de la vapeur de sodium, de telle manière que les rayons lumineux émis par le métal incandescent soient obligés de la traverser avant de former le spectre, on observe qu'une partie des rayons jaunes du platine est absorbée par la flamme chargée de sodium. Le spectre du platine cesse d'être continu, et l'on remarque sur lui une double raie noire très intense qui coïncide précisément avec la raie D de Fraunhofer (fig. 26); au contraire, le spectre de la vapeur de sodium incandescente se compose d'un champ obscur sur lequel brille seule une double raie jaune correspondant, elle aussi, à la raie D de Fraunhofer.

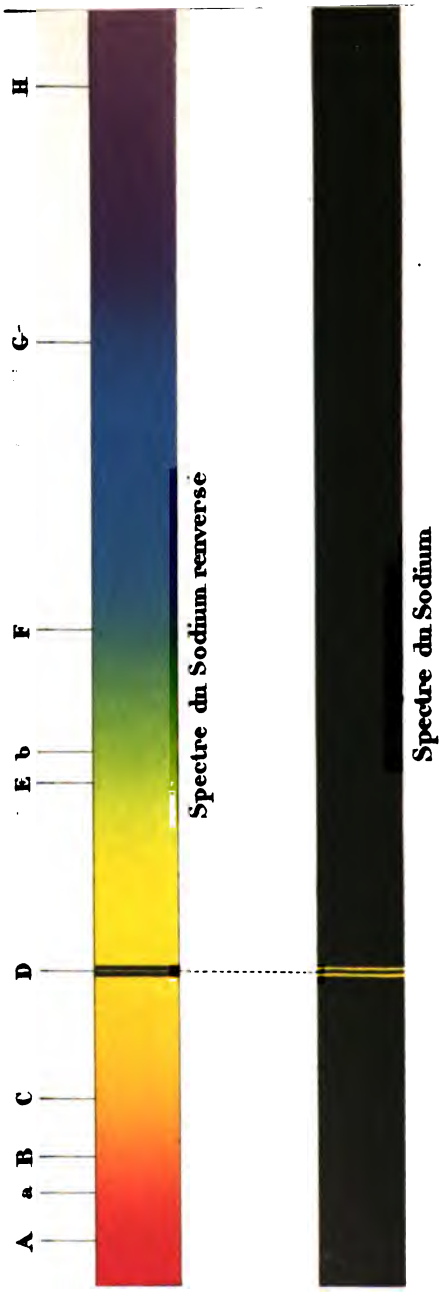


Fig. 26.

611. **Explication des spectres renversés.** — Il est facile de se rendre compte de ce phénomène. Quand un corps émet des rayons d'une certaine couleur, ils proviennent de vibrations d'un certain ordre.

Considérons donc un rayon de lumière homogène, c'est-à-dire un mouvement vibratoire d'une nature déterminée et perpendiculaire à la direction du rayon que l'on considère; cette vibration, en traversant un espace (la flamme colorée) qui produit la même lumière, c'est-à-dire le même mouvement, va s'éteindre, et les vibrations qui, dans cet espace, s'exécutent dans tous les sens, vont être augmentées de la quantité de mouvement apportée par cette extinction d'un mouvement qui n'avait lieu que dans un seul sens. Il y aura donc moins de lumière dans la direction suivant laquelle le premier rayon se propageait. Or, avant de traverser la flamme, tout le mouvement de ce rayon se serait concentré en un point de l'écran, mais comme par le fait de ce passage il s'est transformé et répandu suivant des directions différentes, il en résulte que l'intensité de la lumière est faiblement augmentée dans toutes ces directions, tandis qu'elle est très notablement diminuée dans le sens du rayon primitif. Les rayons d'une autre couleur n'éprouvent aucun phénomène de ce genre, constitués qu'ils sont par des vibrations différentes. Si donc nous considérons maintenant un faisceau de lumière non homogène, le rayon de même couleur que la flamme qu'il traverse éprouvera une diminution considérable d'intensité, les autres n'en éprouveront aucune, et, par suite, comme le prisme sépare tous les rayons, on devra trouver au point où le premier vient frapper l'écran qui reçoit la lumière après réfraction dans le prisme, un espace relativement obscur. Telle est la cause de l'apparition des raies noires ou du renversement des spectres.

612. Considérons maintenant une source lumineuse donnant un spectre continu : nous avons vu que si l'on place entre elle et le collimateur une flamme contenant de la vapeur de sodium, celle-ci manifeste sa présence par l'apparition d'une raie noire, la raie D de Fraunhofer. Or le spectre solaire présente, quant à cette raie, le même phénomène. On en peut conclure que le soleil émet une lumière homogène, c'est-à-dire capable de fournir un spectre continu, mais que cette lumière traverse un espace dans lequel se trouve de la vapeur de sodium où les rayons jaunes

s'éteignent en partie, ce qui produit la raie noire D. Par conséquent, toutes les raies obscures qui sillonnent le spectre solaire indiquent que la lumière émise par cet astre a traversé une région dans laquelle se trouvent réduits en vapeurs les métaux qui, dans leur spectre, présentent sur un champ obscur les raies brillantes qui correspondent à ces raies noires.

613. **Comparaison du spectre solaire au spectre des corps simples.** — Kirchhoff, après avoir, à l'aide d'instruments spectroscopiques très puissants, produit un spectre très étalé de la lumière du soleil, y a relevé, par des mesures micrométriques des plus précises, la position d'un très grand nombre de raies obscures, et il a constaté que ces raies noires coïncident avec des raies brillantes qui appartiennent aux spectres de divers métaux. Parmi les raies de Fraunhofer, par exemple, C, F et G correspondent à l'hydrogène; D au sodium, E au fer, H à l'aluminium. On constate facilement ces coïncidences à l'aide du petit prisme à réflexion totale placé en avant du collimateur (fig. 24). On abaisse ce prisme devant la fente, et sur la partie de cette fente restée libre on fait tomber la lumière solaire réfléchie par un héliostat. D'autre part, on fait jaillir l'étincelle d'une bobine d'induction entre deux électrodes métalliques formées du métal dont on veut comparer le spectre à celui du soleil, et par tâtonnements on déplace peu à peu le support qui soutient ces électrodes, jusqu'à ce que la lumière de l'étincelle, subissant dans le petit prisme la réflexion totale, vienne éclairer la portion de la fente recouverte par ce prisme. On obtient ainsi deux spectres superposés, l'un celui du soleil, l'autre celui du métal qui constitue les électrodes, et l'on voit certaines raies noires du spectre solaire, en nombre précisément égal à celui des raies brillantes qui constituent le spectre métallique, se placer exactement sur le prolongement de ces dernières.

614. **Conséquences relatives à la constitution physique du soleil.** — Il reste donc établi que les raies noires du spectre solaire ne sont que le résultat de l'absorption plus ou

moins parfaite de certains rayons lumineux par les vapeurs qui environnent le soleil, et que ces raies indiquent précisément les métaux qui existent dans cet astre. Il faut d'ailleurs, dans des observations de cette nature, prendre garde à ce fait que la lumière du soleil, avant d'arriver à l'observateur, doit traverser l'atmosphère terrestre, et que celle-ci peut absorber certains rayons et donner naissance dans le spectre à des raies noires particulières. On les reconnaît à ce qu'elles se voient mieux à certaines heures du jour; de plus, ces *raies d'origine tellurique* se distinguent des raies solaires, en ce que leur intensité varie avec l'épaisseur de la couche atmosphérique que les rayons lumineux traversent avant de tomber sur le spectroscope; elles ne présentent pas un aspect identique suivant que le soleil se trouve au point culminant de sa course, ou à l'horizon.

615. D'autre part, de ce que les raies noires qui correspondent aux raies lumineuses de certains métaux manquent dans le spectre solaire, on n'en doit pas pour cela conclure d'une manière nécessaire que la couche lumineuse du soleil ne renferme pas ces métaux. Cela prouve tout au plus qu'ils ne s'y rencontrent pas à l'état libre, mais ils peuvent fort bien s'y trouver sous la forme de combinaisons indécomposables par la température du milieu dans lequel elles sont placées, les composés pouvant, comme on l'a vu, produire un spectre différent de celui du métal qui s'y trouve engagé.

CHAPITRE IV

CARACTÈRES DES CORPS SIMPLES — PRINCIPALES RAIES BRILLANTES DE LEURS SPECTRES

616. Nous supposerons dans tout ce qui va suivre que le micromètre a été réglé de telle sorte que la raie jaune du sodium, qui coïncide avec la raie D de Fraunhofer, est placée devant la centième division. Pour le disposer ainsi, on place devant la fente du col-

limateur la flamme d'un brûleur dans laquelle on place un fil de platine trempé dans une dissolution de sel marin ; la raie jaune se manifeste, et l'on déplace le micromètre jusqu'à ce qu'elle corresponde à la division 100.

617. Les planches I, II et III figurent les principales raies caractéristiques de chaque corps. Elles portent en tête le spectre solaire, puis en haut et en bas deux échelles divisées qui représentent, la supérieure les degrés d'un micromètre, l'inférieure des longueurs d'ondes exprimées en millionièmes de millimètre. Ainsi, par exemple, la raie D, qui correspond sur les planches à la division 100 du micromètre, a une longueur d'onde de 590 millionièmes de millimètre ; il sera facile, comme il a été dit (n° 586), de passer d'une raie définie par sa longueur d'onde, à la position qu'elle occupe sur le micromètre, ou inversement.

618. On peut admettre que les différentes couleurs du spectre sont alors comprises dans les intervalles qui suivent :

	Longueur d'onde.
Rouge.	jusqu'à 660
Orangé..	de 660 à 613
Jaune.	613 535
Vert.	535 495
Bleu.	495 455
Indigo.	455 423
Violet.	423 395
Ultra-violet.	au-dessous de 395

La limite de ces couleurs qui passent insensiblement de l'une à l'autre, est du reste très incertaine, et nous définirons les raies surtout par leur longueur d'onde. Les tableaux suivants qui les expriment sont extraits des données fournies par MM. Kirchhoff et Bunsen, Thalèn, pour les métaux ; Angström, Thalèn et Salet pour les métalloïdes. En indiquant les caractères principaux du spectre de chaque corps, nous inscrivons dans la première colonne la couleur des raies, dans la deuxième leur longueur d'onde, et dans

la troisième leur intensité approximative caractérisée par des chiffres allant de 1 à 5 : 1 représentant l'intensité la plus grande et 5 la plus faible ; la source de lumière qui a servi à observer ces spectres étant, dans la majeure partie des cas, une étincelle d'induction.

I. — Caractères des métaux.

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
619. POTASSIUM.			
Jaune. . . .	583		1
	580		1
	578		1
	535	large.	2
Vert. . . .	533	large.	2
	532		2
Bleu. . . .	483	large.	3
Indigo. . .	431		4
620. SODIUM.			
Orangé. . .	616		2
	615		2
Jaune . . .	589	D_2	1
	588	D_1	1
	569		3
	568		3
Vert. . . .	515		3
	498	nébuleuse.	4
621. LITHIUM.			
Rouge . . .	670		1
Orangé. . .	610		3
Bleu. . . .	460	large.	1
622. CÉSIUM.			
Vert. . . .	497		1
623. RUBIDIUM.			
Orangé. . .	629		1
	620		2
	616		3
	607		3
Bleu. . . .	477		4
	457		5
RUBIDIUM (*Suite*).			
Indigo. . .	455		5
Violet . . .	420	large.	2
624. BARYUM.			
Rouge . . .	652		3
	649		1
	648		3
Orangé. . .	645		3
	634		3
	614		1
	611		3
	606		3
	602		3
	599		3
	597		3
	590		5
Jaune . . .	585		1
	583		3
	581		5
	580		5
	578		3
	553		1
	552		3
	542		3
Vert	493		1
Bleu. . . .	490		2
Indigo. . .	455	large.	1
	452		3
Violet . . .	416		2
	413	large.	1
625. STRONTIUM.			
Rouge . . .	655		4
	650		2
Orangé. . .	641		1
	639		3
	638		4
	597		5

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	STRONTIUM (*Suite*).		
Jaune	585		5
	554		3
	553		2
	552		2
	550		2
	548		1
Vert	525		2
	524		1
	523		3
	522		3
	497		4
	496		2
Bleu	487		3
	483		3
	481		3
	478		3
	474		3
	472		3
	461	large.	1
Indigo	430	large.	1
Violet	422		3
	421	large.	1
	416		3
	407	large.	1
	626. CALCIUM.		
Rouge	650		2
	649		1
Orangé	647		2
	646		1
	645		2
	644		1
	617		2
	616		1
	612		1
	610		2
	585		3
Jaune	560		4
	559		2
	558		1
	535		2

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	CALCIUM (*Suite*).		
Vert	527	E.	2
	526		3
	519		3
	504		2
Bleu	488		3
	485		4
	483		5
	481		4
	460		4
	458		4
Indigo	445		1
	443		1
	442		1
	441		5
	440		5
	439		4
	438		4
	431		2
	430		1
	429		2
	427		5
	425		4
Violet	423		5
	422	très forte.	1
	421	large.	2
	419		5
	418		4
	414		4
	413		4
	409		5
	407		3
	396	H_1	1
	393	H_2	1
	627. MAGNÉSIUM.		
Jaune	553		1
Vert	518	très fortes.	1
	517		1
	516		1
Bleu	470	larges et nébuleuses.	3
	458		3
Indigo	448		3

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
628. ALUMINIUM.			
Orangé. . .	637		3
	634		3
	624	larges.	2
	623		2
Jaune. . . .	572	nébuleuses.	1
	569		1
	559		4
Vert. . . .	505		1
Bleu. . . .	466		1
Indigo. . .	453	larges et nébuleuses.	3
	451		3
	448		4
Ultra-violet.	396	larges.	2
	394		2
629. ZIRCONIUM.			
Orangé. . .	634		3
	631		3
	614		1
	613		3
	612		1
Jaune. . . .	538		4
	535		3
Vert. . . .	519		3
Bleu . . .	481		1
	477		1
	474		1
	471		1
	468		1
Indigo. . .	449		4
	444		4
	438		4
	437		4
	436		4
	424		4
Violet . . .	423		4
	421		4
	415		2
630. MANGANÈSE.			
Orangé. . .	603		1
	602		1

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
MANGANÈSE (*Suite*).			
Orangé (*Suite*)	601		1
Jaune. . . .	551		5
	544		5
	542		3
	540		4
	539		3
	537		3
	536		4
Vert. . . .	534		3
	525		4
	523		4
	519		4
Bleu. . . .	482		1
	478		1
	476		1
	475		1
	474		3
	473		3
	471		3
Indigo. . .	450		2
	449		5
	448		5
	447		2
	446		3
	445	bande.	3
	443		3
	441		2
	428		3
	426		3
Violet . . .	423		1
	422		1
	408		5
	406		3
	405		3
	404		3
	403		2
	398		5
631. FER.			
Rouge. . .	649		3

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	FER (*Suite*).		
Orangé. . .	639		1
	630		3
	624		2
	623		2
	619		2
	613		2
	606		2
	602		3
	600		4
	598		4
	597		4
Jaune . . .	576		4
	571		3
	568		3
	566		3
	565		1
	562		3
	561		1
	560		1
	559		1
	558		1
	557		1
	556		2
	550		3
	549		3
	548		4
	545		1
	544		1
	543		1
	540		2
	539		2
	538		3
	537		1
	536		3
	535		4
	534		4
Vert. . . .	533		1
	531		2
	530		3
	528		2
	527	E.	1
	523		1
	522		1

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	FER (*Suite*).		
Vert (*Suite*).	521		3
	520		4
	519		2
	517		4
	516		2
	513		2
	511		3
	506		4
	505		2
	504		2
	500		4
	499		5
	495	forte.	1
	492		1
Bleu. . . .	489		1
	487		2
	486		4
	478		5
	470		5
	469		3
	465		3
	463		3
	461		3
	460		4
	459		3
Indigo. . .	453		3
	441	très fortes.	1
	440		1
	438		1
	434		3
	432	forte.	1
	431		3
	430	G. forte.	1
	429		4
	428		4
	427		1
	426		2
	425		1
Violet . . .	423		3
	422		5
	421		5
	420		1
	419		2

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.
	FER (*Suite*).	
Violet (*Suite*)	418	1
	415	3
	414	1
	413	1
	411	2
	407	1
	406	1
	404	1
	400	3
	632. **CHROME.**	
Jaune	541	2
Vert	534	5
	532	5
	529	5
	527	4
	526	4
	525	4
	524	4
	521	1
	520 double.	1
	492	4
Bleu	465	4
	464	4
Indigo	449	4
	438	4
	437	4
	436	4
	435	2
	434	2
	433	3
	429	1
	427	1
	425	1
	633. **COBALT.**	
Orangé	614	3
	612	3
	600 large.	2

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.
	COBALT (*Suite*).	
Jaune	548	4
	545	3
	544	3
	537	3
	536	5
	535	3
Vert	534	5
	528 double.	3
	526 double.	3
	523	5
	521	5
Bleu	487	1
	484	1
	481	1
	479	1
	478	1
	474	4
	458	4
Indigo	453	4
	634. **NICKEL.**	
Orangé	617 large.	3
	611	4
	610	4
	589	1
	585	4
Jaune	547	3
Vert	517	5
	515	5
	514	5
	513	5
	511	5
	510	5
	508	5
	503	3
	501	3
	498	5
	493	3
Bleu	492	3
	490	3
	487	1

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	NICKEL (*Suite*).		
Bleu (*Suite*).	486		1
	485		1
	483		5
	478		2
	475		5
	471		1
	464		5
Indigo. . .	440		5
	635. **ZINC.**		
Orangé. . .	636		1
	610	larges.	1
	602		2
	589		2
Jaune . . .	581		4
	575		5
	574		5
	560		4
	558		4
	556		4
	546		4
	543		5
Vert. . . .	533		5
	525		4
	523		4
	516		4
	512		4
	507		4
	505		4
	497		4
	492	larges et nébuleuses.	1
	491		1
Bleu. . . .	488		5
	486		5
	481		1
	472		1
	468		1
	636. **CADMIUM.**		
Orangé. . .	646	large.	3
	643		1

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	CADMIUM (*Suite*).		
Orangé (*Suite*)	605		5
	600		5
	595	nébuleuses.	5
	591		5
Jaune . . .	579	nébuleuses.	5
	568		4
	549		5
	547		4
	538	bandes.	1
	534		1
Vert. . . .	530		5
	515		4
	508		1
Bleu. . . .	480		1
	467		1
Indigo. . .	441		2
	637. **INDIUM.**		
Indigo. . .	453	large et nébuleuse.	2
	451		1
Violet . . .	410	large.	1
	638. **PLOMB.**		
Rouge . . .	665		1
Orangé. . .	645		3
	606		5
	604	large.	3
	601		5
	600	large.	3
	589		5
	587	large.	3
	585		4
Jaune . . .	578		5
	561	large.	1
	554	large.	2
	552		4
	537	large.	1
Vert. . . .	527		5
	520		3
	519		5
	516		4
	504	large.	2
	500		3

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	PLOMB (*Suite*).		
Bleu. . . .	480	nébuleuses.	5
	479		5
	476	large.	4
	457		5
Indigo. . .	440		5
	438	larges.	1
	424		1
Violet . . .	417		3
	406		4
	639. **THALLIUM.**		
Orangé. . .	595		3
	561		5
	549		5
Jaune.. . .	541	nébuleuse.	4
	536		4
	535	large.	1
Vert. . . .	515	nébuleuse.	2
	508	nébuleuse.	3
	505		3
	498		3
	494		4
Bleu. . . .	489		4
	473	large.	3
	640. **BISMUTH.**		
Rouge. . .	660		4
	649		3
Orangé. . .	613		2
	605		2
	604		4
	586		2
Jaune . . .	582		3
	571		2
	565		4
	555		4
	545	large.	2
	539		4
Vert. . . .	527	larges.	2
	521		1
	520		4

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	BISMUTH (*Suite*).		
Vert (*Suite*).	514	larges.	1
	512		1
	509		5
	508		4
	499		1
	497		5
Bleu. . . .	490		4
	479		4
	475		5
	473		5
	472		1
	470		5
	469		4
	456		2
Indigo. . .	434		4
	432		4
	430	larges.	3
	426		2
Violet . . .	412		4
	408		4
	641. **CUIVRE.**		
Orangé. . .	638		2
	622		5
Jaune . . .	578		2
	570		1
Vert. . . .	529		2
	522		1
	515		1
	510		1
	501		4
	495	nébuleuses.	3
	493		3
	491		3
Bleu. . . .	470		3
	465		3
Indigo. . .	427		3
	642. **MERCURE.**		
Orangé. . .	615		1
	589		2
	587		4

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	MERCURE (*Suite*).		
Jaune . . .	579		1
	577		1
	568		2
	559		3
	546	large.	1
	542		2
Vert	536	nébuleuses.	4
	529		5
	522		5
	520		4
	513		4
	496		3
Bleu. . . .	492		4
Indigo. . .	436	large.	1
Violet . . .	408		3
	405		3
	398		4
	643. OR.		
Orangé. . .	627		2
	596		3
	595		3
Jaune. . . .	583		1
Vert. . . .	523		1
Bleu. . . .	479		3
	644. ARGENT.		
Orangé. . .	603	nébuleuses.	5
Jaune . . .	565		4
	564		4
	562	large.	2
	561	nébuleuses.	4
	559		4
	557		4
	555		2
	552		4
	548		5
	547		2
	546		1
	542	nébuleuses.	3
	541		5
	540	large.	2

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	ARGENT (*Suite*).		
Vert. . . .	530		3
	521		1
Bleu. . . .	487		2
	466		4
Indigo. . .	447		4
	645. PLATINE.		
Rouge. . .	652		3
Orangé. . .	596		3
Jaune. . . .	584		4
	580		4
	547		4
	539		3
	537		2
	530		1
	522		2
	520		4
	506		2
Bleu. . . .	488		4
	485		4
	480		4
Indigo. . .	455	large.	2
	450		2
	444		4
	439		4
	433		4
	646. ÉTAIN.		
Orangé. . .	645	larges.	1
	580		1
Jaune . . .	568		2
	559	larges.	1
	556		1
	537		5
	535		4
Vert. . . .	533	large.	2
	529		5
	522		4
	510		3
	502		5
	493		4

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	ÉTAIN (*Suite*).		
Bleu. . . .	486		3
	458		2
Indigo. . .	452	large.	1
	647. ANTIMOINE.		
Orangé. . .	630		2
	624		4
	621		4
	619		4
	615		4
	613		1
	608		1
	605		4
	600		1
	598		4
	591	larges.	2
	589		2
Jaune . . .	579	nébuleuse.	4
	564	large.	2

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	ANTIMOINE (*Suite*).		
Jaune (*Suite*)	561		5
	557	largès.	2
	546		3
	538		3
	537		5
	535		5
Vert. . . .	524	large.	3
	518		5
	514		3
	511		4
	503		2
	494	larges.	2
	488		3
Bleu. . . .	483	nébuleuses.	4
	478		4
	473	larges.	4
	471		2
	469		3
	459		3
Indigo. . .	435	larges.	2
	426		3

II. — Caractères des métalloïdes.

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.
648. OXYGÈNE.		
Orangé. . .	645	
	617	
	612	
Vert. . . .	521	
	519	
	517	
	516	
	494	
	492	
Bleu. . . .	490	
	489 à485	nébuleuses et faibles.
	471	
	470	
	469	
	466	
	465	
	464	double.
	459	
Indigo. . .	447	
	446	
	445	
	444	
	442	
	441	
	436	
	434	double.
	433	
	432	double.
Violet. . . .	419	
	418	
	415	
	412	
	407	
649. SOUFRE.		
Rouge. . .	640	

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.
SOUFRE (*suite*).		
Orangé. . .	639	
	632	
	631	
	629	
Jaune . . .	567	
	565	
	564	
	561	
	551	
	547	
	545	
	544	
	543	
	535	
Vert	532	
	522	
	520	
	516	
	510	
	502	
	501	
	500	
	499	
	492	
Bleu. . . .	481	
	471	
	469 à456	bandes indistinctes
Indigo. . .	455	
	452	
	448	
	446	
	443 à439	bandes indistinctes
	431	bande.
	429	
	428	
	426	
	425	

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	SOUFRE (*Suite*).		
Violet	419	bande.	
	418		
	416		
	415		
	650. **SÉLÉNIUM.**		
Orangé	607		
Jaune	563		
	560		
	557		
	553		
Vert	530		
	527		
	525		
	522		
	517		
	514		
	509		
	507		
	499		
	497		
Bleu	484	double.	
	476		
	474		
	473		
	465		
	462		
	460		
	427	bande.	
Indigo	421	bande.	
	417	bande.	
	651. **TELLURE.**		
Orangé	644		1
	604		3
	601		3
	597		1
	593		2
	585		4
Jaune	582	nébuleuse.	4
	580	nébuleuse.	4
	578		3

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	TELLURE (*Suite*).		
Jaune (*Suite*)	575		1
	574		5
	571		1
	565		1
	561		4
	557		2
	548		4
	545		2
	541		4
	536		3
Vert	531		3
	529		5
	522	large.	2
	517		5
	515		3
	513		5
	510		3
	503		4
Bleu	489	nébuleuses.	5
	487		4
	483		5
	478		5
	460		4
	652. **AZOTE.**		
Rouge	660		3
Orangé	648		3
	595		4
	594	large.	1
	593		1
Jaune	577		4
	574		4
	571		3
	568		3
	567		3
	566		3
	554		3
	553		1
	549		2
	548		3
	546		4
	545		4

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	AZOTE (*Suite*).		
Vert. . . .	531		5
	516		4
	504	large.	1
	502		3
	501		3
	500	large.	1
	499		3
	498		3
Bleu. . . .	489		4
	486		4
	485		5
	480		1
	479		1
	478		1
	464		3
	463	large.	1
	462		2
	461		2
	460		2
	455	bandes.	5
	453		5
Indigo. . .	445		1
	443	bande.	3
	440		4
	435		3
Violet . . .	423	bandes.	2
	417		3
	409		5
	404		4
	399		4
	653. PHOSPHORE.		
Rouge. . .	651		
Orangé. . .	646		
	604		
	602		
Jaune . . .	559		
	554		
	550		
	546		
	542		
	536		

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	PHOSPHORE (*Suite*).		
Vert. . . .	533		
	528		
	524		
	493		
Bleu. . . .	460		
	459		
	654. ARSENIC.		
Orangé. . .	617		2
	611	larges.	2
	602		4
Jaune . . .	565		2
	556		2
	550		3
Vert. . . .	533		3
	655. CHLORE.		
Rouge. . .	667	bande.	
Orangé. . .	611		
Jaune . . .	546		
	544		
	542		
	539		
Vert. . . .	521	nuageuse.	
	509	double.	
	507		
	500		
	497		
	492	double.	
Bleu. . . .	490		
	489		
	482		
	481		
	479		
	478		
	477		
	474	nébuleuse.	
	457	bande.	
Indigo. . .	434	nébuleuses.	
	431		
	425	bandes	
Violet . . .	413	nébuleuses.	

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.		INTENSITÉ.
	656. BROME.		
Rouge	699	nuageuses.	
	663		
	658		
	655		
Orangé	635		
	616	bande.	
	588		
Jaune	584	double.	
	572		
	560		
	551	bande.	
	545	bande.	
Vert	533		
	531		
	527		
	526		
	524		
	518		
	516		
	506		
	493		
Bleu	481		
	478		
	472		
	470		
	467		
	462		
Indigo	454		
	448		
	436		
	428		
Violet	423	nébuleuses.	
	418		
	398		
	657. IODE.		
Orangé	621		
	613		
	607		
	596		

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.
	IODE (*Suite*)	
Jaune	579	
	578	
	576	
	574	
	571	
	569	
	568	
	563	
	562	
	561	
	549	
	547	
	545	
	541	
	537	
Vert	535	
	534	
	524	
	516	
	506	
Bleu	467	
	466	
	463	
Indigo	448	
	447	
	445	
Violet	421	
	658. FLUOR.	
Rouge	692	
Orangé	686	
	678	
	640	
	623	
	659. HYDROGÈNE.	
Rouge	656	1
Vert	486	1
Indigo	434	1
Violet	410	1

660. **CARBONE.** — Le spectre du carbone, tel qu'on l'observe en faisant éclater une étincelle dans les composés gazeux hydrocarbonés, est formé de bandes sillonnées par de nombreuses lignes noires ; il présente tous les caractères des spectres primaires, ce qui n'est pas surprenant, étant donnée la très grande fixité du charbon. Les principales lignes observées ont les positions suivantes :

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.	COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.
Orangé. . .	618		Vert. . . .	516	
	612			513	
	610			510	
	605			506	
Jaune.. . .	563		Bleu. . . .	474	
	558			472	
	554			470	
	550			469	
	547			467	
			Indigo. . .	427	

661. **BORE.** — L'acide borique volatilisé dans une flamme quelconque, ou bien des vapeurs de chlorure ou de fluorure de bore amenées dans la flamme de l'hydrogène, donnent également un spectre primaire formé de bandes brillantes diffuses dont les milieux correspondent approximativement aux positions suivantes :

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.	COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.
Orangé. . .	640		Vert. . . .	520	
	620		Bleu. . . .	491	
	603			470	
Jaune.. . .	580			454	
	548				

662. SILICIUM.

COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.	COULEUR DES RAYONS.	LONGUEUR D'ONDE.	INTENSITÉ.
Orangé. . .	637 635 599 597		Indigo . . .	443 441 } nébuleuses.	
Vert. . . .	506 504		Violet . . .	413	
			Ultra-violet.	389 nébuleuse.	

663. En résumé, nous voyons que, *dans des conditions bien définies*, le spectre fourni par une substance permet de la caractériser et d'en déceler des traces excessivement faibles; l'étude des spectres fournit donc au chimiste une méthode d'analyse qualitative d'une grande délicatesse et qui lui permet d'opérer sur des quantités de matière qui échapperaient aux autres procédés d'investigation.

LIVRE QUATRIÈME

ANALYSE MICROCHIMIQUE

664. **Utilité de l'analyse microchimique.** — Ce mode d'analyse permet, comme l'analyse spectrale, de reconnaître une substance dont on ne possède qu'une quantité très petite, mais elle est loin de présenter le même degré de sensibilité. En revanche elle permet de découvrir les parties constituantes de certains mélanges fort complexes, comme le sont diverses roches, mélanges qui souvent, à première vue, paraissent d'une parfaite homogénéité. Les opérations se font ordinairement dans le champ d'un microscope et les matières obtenues sous la forme de cristaux peuvent être presque instantanément reconnues soit par la figure géométrique même de ces cristaux, soit par les groupements caractéristiques qu'ils affectent, soit enfin par les propriétés optiques qu'ils possèdent. Cet examen microscopique ne constitue pas à proprement parler une méthode systématique d'analyse, et il a plutôt pour but l'identification d'une substance sur la nature de laquelle on a déjà des indications plus ou moins nombreuses ; mais en le considérant à ce point de vue il peut rendre d'importants services en permettant d'opérer rapidement et en fournissant des renseignements parfaitement rigoureux quand les matières examinées cristallisent avec netteté.

665. Préparation de la matière a examiner. — Cette opération présente quelques difficultés ; supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'un fragment de roche. On pourra quel-

quefois en séparer les divers éléments sans pulvériser la substance, mais bien souvent le mélange est tellement intime qu'il faut avoir recours à cette opération. On s'efforce alors de séparer les portions de densités différentes soit par des tamisages suivis de lévigation qui enlèvent les parties les plus légères, soit en mettant la poudre dans des liqueurs de densité élevée, telles que la liqueur de Thoulet, etc., dans lesquelles se déposent seulement les portions plus denses que le liquide considéré ; soit en séparant à l'aide d'un aimant les parties attirables de celles qui ne le sont pas. On arrive en général ainsi à obtenir non pas des matières pures, mais des mélanges dans lesquels une substance sera de beaucoup prédominante, et alors en s'aidant d'une bonne loupe on peut séparer quelques parcelles pures de cette substance, en les saisissant avec une pince très fine, ou mieux en les touchant avec une aiguille enduite de glycérine qui les retient et qu'il suffit de plonger dans une goutte d'eau pour les en détacher.

666. Il peut arriver cependant que ces procédés ne conduisent à aucun résultat et qu'il faille procéder à une attaque sous le microscope même; on taille alors une lame de la roche assez mince pour qu'après l'avoir enduite de glycérine elle devienne transparente et qu'on puisse y apercevoir, en se servant d'un grossissement convenable, les minéraux que l'on cherche à reconnaître; on désagrège ensuite peu à peu la lame au moyen d'une aiguille d'acier trempé en commençant par les bords et s'avançant vers le centre en éliminant peu à peu les particules étrangères jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le minéral à étudier. Si aucun de ces procédés ne réussit, on devra avoir recours à un traitement de la substance par des réactifs convenables, comme on l'indiquera plus bas (n° 668).

667. **Attaque de la substance.** — Lorsqu'on a pu isoler à l'état de pureté un des éléments de la roche considérée, il faut reconnaître quel est le minéral qu'on a pu séparer ainsi, et pour cela le détruire à l'aide de réactifs, de manière à produire des cristaux faciles à caractériser; l'attaque se fait dans des petits vases

de platine à l'aide de réactifs bien purs, préalablement essayés sous le microscope, afin de s'assurer qu'ils ne sont pas capables de donner par leur mélange des réactions capables de produire des cristaux semblables à ceux que l'on aura à examiner. On emploie pour l'attaque un acide concentré et l'on ajoute de l'eau chaude au résidu de son action ; si l'on a une quantité suffisante de liqueur, on la filtre; dans tous les cas on l'étend d'eau de manière à lui donner une concentration d'un centième environ, ce qui correspond à un demi-milligramme de matière dissoute dans une goutte de la solution.

668. Quand il n'a pas été possible d'isoler le minéral, l'attaque de la roche se fait sous le microscope même ; une lame très mince de la matière est enduite d'une solution de baume du Canada dans l'éther, puis on la fait sécher soit à la température ordinaire, ce qui demande quelques heures, soit à l'étuve; enfin à l'aide d'une aiguille on enlève la couche de baume sur la portion de la lame qu'on veut étudier.

Si l'on craint l'action des réactifs sur le baume, on recouvre celui-ci d'une lamelle de verre percée d'un petit trou en entonnoir qu'on place au-dessus de la plage à explorer; on chauffe très doucement pour fondre le baume qui ressort par le petit entonnoir, tandis que la lame de verre s'applique exactement contre la plaque, puis on laisse refroidir et avec un pinceau fin imbibé d'alcool on nettoie l'entonnoir jusqu'à ce que le fond soit entièrement débarrassé de baume du Canada. On amène alors près de l'entonnoir une goutte du liquide destiné à l'attaque, à l'aide d'un fil fin de platine on la fait descendre jusqu'au fond et par de légers frottements avec le fil on élimine les bulles d'air qui ont pu demeurer adhérentes. Si l'action de la chaleur est nécessaire, on chauffe très doucement de manière à éviter la fusion du baume qui viendrait recouvrir la place mise à nu et empêcher son contact avec le réactif. Enfin, si l'on doit avoir recours à l'emploi de l'acide fluorhydrique, on remplace la lamelle de verre par une mince feuille de platine disposée de la même façon.

Quand les acides n'ont pas une action suffisante, on soumet la substance à examiner à celle d'un fondant tel que les carbonates de potasse ou de soude, ou le mélange de ces deux sels, en opérant dans de petits creusets de porcelaine, d'argent ou de platine, ou même au sein d'une perle fondue au chalumeau.

669. Analyse proprement dite. — Il reste maintenant à procéder, non à une analyse systématique, mais à une série d'essais spéciaux permettant de caractériser d'une manière certaine l'élément que l'on soupçonne dans la matière examinée, et à cet effet d'obtenir des cristaux faciles à reconnaître sous le microscope. Pour cela faire, il convient d'éliminer de la liqueur certaines substances qui empêcheraient la formation de ces cristaux, ou les laisseraient mélangés à quelque matière insoluble au milieu de laquelle il ne serait pas possible de les retrouver. Cette élimination se fait à l'aide des procédés ordinaires, par voie de précipitation, et pour se débarrasser du précipité obtenu on a recours à plusieurs moyens différents :

1° Si le précipité est dense, il suffit de plonger dans la partie supérieure du liquide, qu'on a laissé reposer pendant quelques instants, la pointe d'un tube de verre effilé ; le liquide pénètre seul dans le tube et la séparation est immédiatement réalisée.

2° Si le précipité n'est pas dense et monte dans le tube effilé en même temps que le liquide, on plonge dans celui-ci l'extrémité d'une bandelette de papier de 2 millimètres de large sur 20 à 30 de longueur ; cette bandelette fonctionne comme siphon et permet de recueillir sur une lame de verre le liquide qui s'en écoule.

Le liquide étant obtenu, il faut maintenant essayer sur lui les diverses réactions qui permettent de reconnaître les substances simples et, dans quelques cas, des mélanges complexes. Nous nous bornerons à dire ici comment on caractérise microchimiquement quelques solutions métalliques, renvoyant pour les détails aux ouvrages spéciaux tels que ceux de Klement et Renard (*Réactions microchimiques à cristaux*) ; de Behrens (*Mikrochemische Methoden*, etc...) et de Haushofer (*Mikroskopische Reactionen*).

670. CARACTÈRES MICROCHIMIQUES DE QUELQUES DISSOLUTIONS MÉTALLIQUES. — **Potassium.** — a. *Composés insolubles.* —

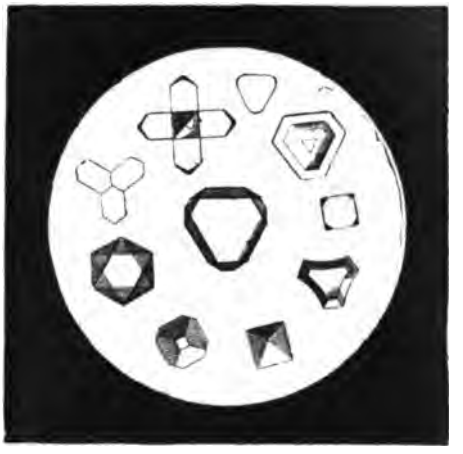


FIG. 27. — Chloroplatinate de potasse.

Ils donnent au microscope les deux réactions les plus nettes de ce métal en formant des cristaux soit de *chloroplatinate*, soit de

FIG. 28. — Fluosilicate de potasse.

fluosilicate. Les premiers s'obtiennent par l'addition d'une goutte de solution au centième de tétrachlorure de platine à une goutte de la liqueur saline neutre ou faiblement acide ; les cristaux de

chloroplatinate jaunes, très réfringents (fig. 27), se produisent rapidement sous la forme d'octaèdres réguliers ou de cubes.

FIG. 29. Carbonate de potasse.

Le fluosilicate s'obtient en ajoutant une goutte d'acide fluosilicique à la solution essayée; il se présente en cubes ou en

FIG. 30. — Azotate de potasse.

cubo-octaèdres incolores, quelquefois en dodécaèdres rhomboïdaux (fig. 28).

b. *Composés solubles.* — On ne peut les observer que sur les résidus obtenus en évaporant une goutte de liqueur, mais quelques-uns ont des formes tout à fait caractéristiques, aussi est-il important de ne pas négliger leur examen quand il est possible de le faire; il suffit le plus ordinairement de déposer une goutte de la solution froide à la surface d'une lame de verre, et de la laisser s'évaporer spontanément; les cristaux seront d'autant plus nets que l'évaporation aura été plus lente. On obtient ainsi le carbonate de potasse (fig. 29), et l'azotate de potasse (fig. 30);

FIG. 31. — Alun de potasse.

si à la solution saline étudiée on ajoute une goutte de sulfate d'alumine dissous, le résidu de l'évaporation consiste en cristaux d'alun (fig. 31) bien faciles à reconnaître.

671. **Sodium.** — Les réactions microchimiques les plus importantes de ce métal sont données par des composés solubles :

Le *fluosilicate* de soude affecte l'apparence de prismes à six pans, ordinairement terminés par des pointements pyramidaux très surbaissés, ce qui leur donne fréquemment l'aspect de tables aplaties, lorsque les cristaux sont minces (fig. 32).

Le *carbonate de soude* présente des formes dérivées d'un rhomboèdre (fig. 33). Enfin l'*acétate double de soude et*

FIG. 32. — Fluosilicate de soude.

d'uranium, est en octaèdres très nets, jaune verdâtre pâle, isolés ou maclés; on l'obtient simplement en mettant une

FIG. 33. — Carbonate de soude.

goutte de la liqueur sodique dans une de la solution uranique.

672. **Baryum.** — La réaction la plus nette de ce métal est fournie par l'acide oxalique en opérant soit à froid, soit à chaud.

A froid l'*oxalate* est en cristaux aciculaires clinorhombiques

(fig. 34, *a*) agissant énergiquement sur la lumière polarisée, ce qui permet de les distinguer aisément des cristaux d'acide

FIG. 34. — Oxalate de baryte.

oxalique qui peuvent se former en même temps. A chaud, les cristaux sont des tables hexagonales allongées (fig. 34, *b*).

673. **Strontium.** — Le précipité que ses sels donnent avec

FIG. 35. — Oxalate de strontiane.

l'*acide oxalique* est formé de petits cristaux clinorhombiques; à froid on obtient surtout des octaèdres (fig. 35, *b*), à chaud des parallélogrammes, parfois modifiés sur les angles de manière à former des tables hexagonales ou des octogones irréguliers (fig. 35, *a*).

674. **Calcium.** — On le caractérise aussi à l'aide des cristaux bien connus d'*oxalate de chaux* et dérivant d'octaèdres, groupés

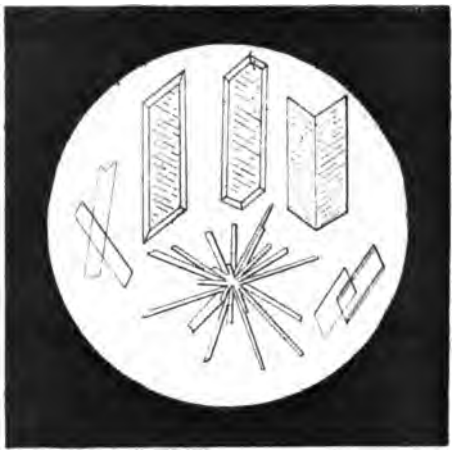


FIG. 36. — Sulfate de chaux hydraté.

entre eux; de plus, il est à remarquer que ces formes octaédriques permettent de distinguer le strontium et le calcium du

FIG. 37. — Sulfate de chaux anhydre.

baryum qui ne les offre jamais. Un très bon caractère est fourni par le *sulfate de chaux;* le sulfate hydraté donne des cristaux aciculaires très nets, tantôt isolés, tantôt réunis en masses radiées (fig. 36); si on le dissout en ajoutant une goutte d'acide

sulfurique concentré et chauffant doucement, le refroidissement de la liqueur donne des cristaux fort nets encore, mais constitués par du sulfate de chaux anhydre (fig. 37).

675. **Magnésium.** — Le meilleur moyen de le caractériser au microscope est de déterminer la formation de phosphate ammoniaco-magnésien dont les cristaux les plus gros se pro-

FIG. 38. — Phosphate ammoniaco-magnésien.

duisent dans les solutions les plus étendues. Pour opérer, on ajoute un peu de chlorure d'ammonium à une goutte de la solution magnésienne; à côté d'elle, on dépose une goutte de phosphate de soude; on chauffe à 100 degrés, puis on réunit les deux gouttes et on laisse refroidir; on obtient ainsi de superbes cristaux représentés dans la figure 38.

676. **Cobalt.** — Les meilleures réactions sont données : 1° par l'*azotite double de cobalt et de potasse ;* à une goutte de la liqueur essayée on ajoute une goutte de solution de potasse et une autre d'une solution d'azotite de potasse, enfin une gouttelette d'acide acétique : il se forme alors des petits cristaux jaunes d'azotite double de cobalt et de potasse tout à fait caractéristiques (fig. 39).

2° En rendant ammoniacale la solution métallique, puis lui ajoutant du permanganate de potasse et un excès d'acide chlor-

hydrique, on obtient de petits octaèdres orthorhombiques très nets, colorés en violet pourpre et constitués par du *chlorure*

FIG. 39. — Azotite de cobalt et de potasse.

chloro-purpuréo-cobaltique. Le nickel ne donne ni l'une ni l'autre de ces deux réactions.

677. **Argent.** — Le *chlorure d'argent* est un peu soluble,

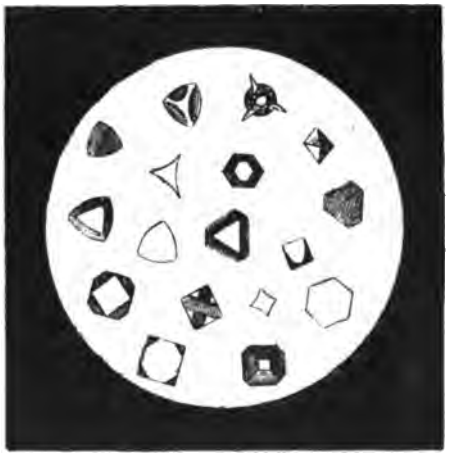


FIG. 40. — Chlorure d'argent.

surtout à chaud, dans l'acide chlorhydrique concentré, et il se

dépose par refroidissement en petits octaèdres mêlés de cubo-octaèdres (fig. 40); les cristaux de *phosphate* et d'*arséniate*

FIG. 41. — Phosphate et arséniate d'argent.

d'argent fournissent aussi de bons caractères de ce métal (fig. 41).

678. **Mercure.** — Son *iodure* se présente sous l'aspect de

FIG. 42. — Iodure mercurique.

pyramides aiguës, rouges, qu'on obtient en ajoutant très lente-

ment une solution d'iodure de potassium à une liqueur mercurique (fig. 42) ; quand on chauffe légèrement le verre sur lequel sont ainsi déposés les cristaux, ils changent de coloration en devenant jaunes, modification qui est extrêmement caractéristique de l'iodure mercurique.

679. **Molybdène.** — Le *phosphomolybdate de potasse* (fig. 43) cristallise en octaèdres ou en dodécaèdres rhomboïdaux jaunes,

FIG. 43. — Phosphomolybdate de potasse

dont les angles sont arrondis, ce qui leur enlève une partie de leur netteté ; pour les obtenir, on commence par changer la solution molybdénique, quelle qu'elle soit, en molybdate de potasse, ce qui se fait en évaporant à sec et chauffant le résidu avec dix fois son poids d'un mélange à parties égales de nitrate et de carbonate de potasse ; puis on reprend par l'eau la matière refroidie, on ajoute un léger excès d'acide nitrique, un peu de phosphate de potasse, et l'on chauffe ; les cristaux de phosphomolybdate ne tardent pas à apparaître.

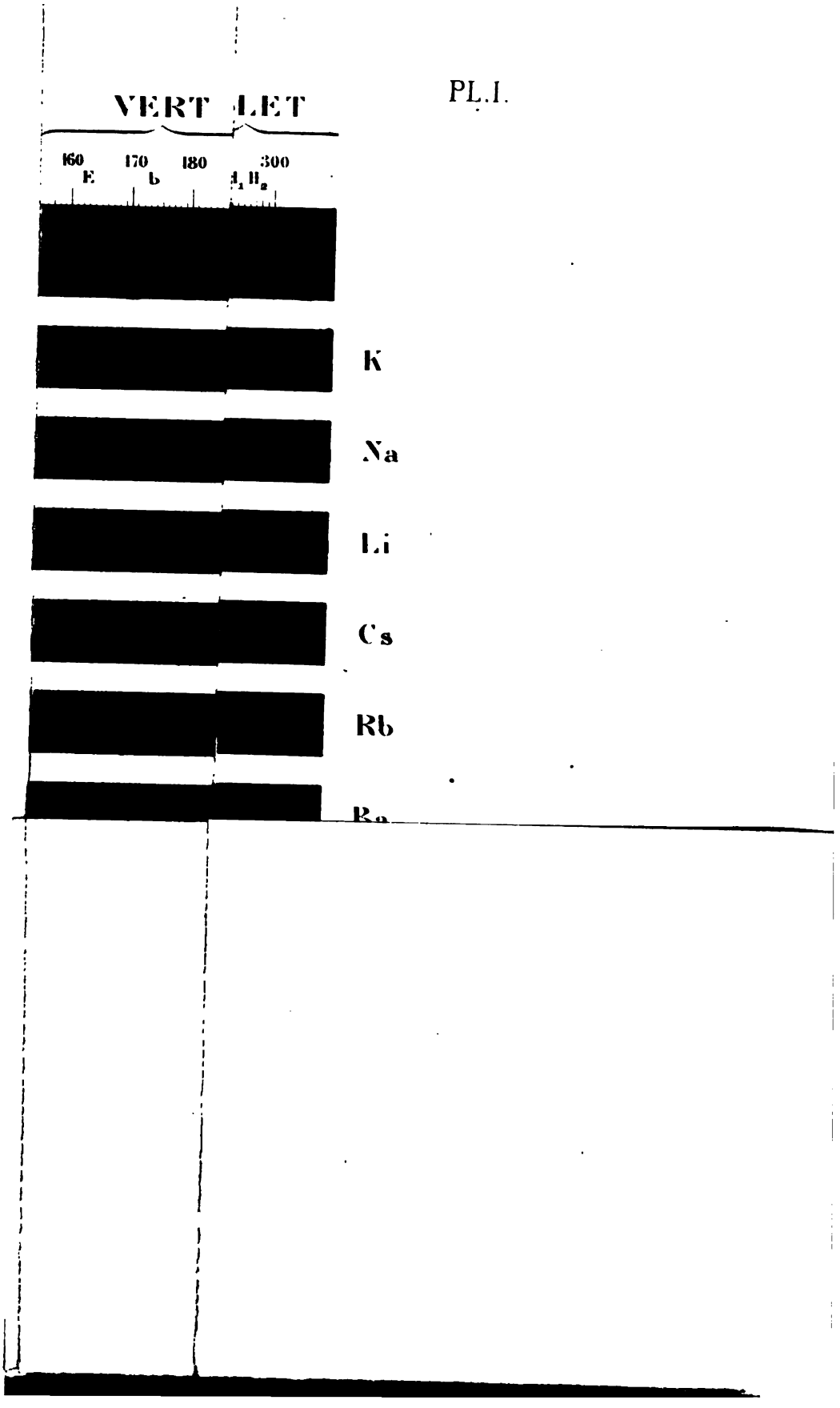
680. On le voit, les procédés d'analyse microchimique sont délicats et demandent à être appliqués avec soin ; mais, lorsqu'on

s'est exercé un peu, on arrive à des résultats excellents, et l'on peut arriver à distinguer les éléments d'une substance complexe dont on n'a à sa disposition qu'une quantité extrêmement petite et tout à fait insuffisante pour que l'on puisse songer à l'utiliser par les autres procédés d'analyse qualitative.

FIN

12863. — Imprimeries réunies, rue Mignon, 2, Paris.

PL. I.



10

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Chem 668.93
Traite elementaire d'analyse qua
Cabot Science 003384653
3 2044 091 931 048